Tome 50 — N° 3 — Mars 1953

Revue mensuelle

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE ET DE PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE

FONDÉ PAR Philippe A. GUYE
Directeur : René AUDUBERT
Rédacteur en chef : Georges KERSAINT

SOMMAIRE

PUBLICATION DE LA
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE
Direction, Administration
École nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris
Revue publiée avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

Publication mensuelle à partir de Janvier 1952 (10 livraisons par an).

PRIX DE L'ABONNEMENT 1953

(Frais d'envoi compris)

France .... 4.000 francs
Étranger .... 5.000 francs

Pour les membres de la Société de Chimie Physique :

(Cotisation et frais d'envoi compris)

France .... 3.000 francs
Étranger .... 4.000 francs

Librairies :

Les abonnements pris par les librairies ne sont acceptés qu'aux prix de Frs : 4.000 pour la France et Frs : 5.000 pour l'Étranger.

Rédaction :

M. G. KERSAINT, École Normale Supérieure, 45, rue d'Ulm, Paris, 5e. Tél. : ODÉ. 81-95.

Règlements :

A l'ordre du Trésorier de la Société de Chimie Physique, École nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e. Compte chèques postaux, Paris, N° 61-31.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

(Fondée en 1908)

Admission. — Pour être membre de la Société, il suffit d'être présenté par deux membres. L'élection a lieu dans la séance qui suit celle de la présentation.

Les cotisations doivent être adressées au Trésorier de la Société de Chimie physique.

École nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e

Compte chèques postaux 61-31.

Agent exclusif pour les U. S. A. et le Canada :

STECHERT-HAFNER Inc., 31 East 10th Street, NEW-YORK 3. N. Y.

ÉDITIONS
de la
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Comptes Rendus de la deuxième Réunion annuelle tenue en commun avec la Commission de Thermodynamique de l'Union Internationale de Physique

CHANGEMENTS DE PHASES

500 pages — Format 21 × 27

Du 2 au 7 juin 1952 s'est tenu à Paris un colloque sur « Les changements de phases », c'est-à-dire sur les changements d'état de la matière. A cette réunion, organisée par la Société de Chimie Physique, avec l'aide de l'Union Internationale de Physique, du Centre National de la Recherche Scientifique, etc..., participèrent la plupart des spécialistes les plus qualifiés du monde entier. On trouvera dans ce volume les rapports qu'ils ont rédigés sur l'ensemble très vaste et très vivant de questions importantes et difficiles que comportait le thème du colloque :

Théorie thermodynamique et statistique des changements de phases ; condensation ; phénomènes critiques ; changements de phases dans les solutions ; solutions de polymères et colloïdes ; phénomènes coopératifs dans les solides ; polymorphisme et transitions de rotation, ferromagnétisme et points de Curie ; fusion ; transitions dans les corps amorphes et dans les phases superficielles.

Les discussions vives et serrées que suscitèrent ces rapports sont groupées à la fin de chacun des chapitres de ce volume qui, nous l'espérons, pourra rendre des services aux chercheurs et aux professeurs.

SOMMAIRE

I. - PRINCIPES GÉNÉRAUX ET CONDENSATION.

II. - PHÉNOMÈNES CRITIQUES.

III. - ÉQUILIBRE DES PHASES DANS LES SOLUTIONS.

IV. - SOLUTIONS DE POLYMÈRES ET COLLOIDES.

V. - THÉORIE DES PHÉNOMÈNES COOPÉRATIFS DANS LES SOLIDES.

G. S. Rushbrooke (Newcastle) .... Statistique des cristaux.

C. Domb (Oxford) .... L'influence de la structure du réseau sur l'anomalie de la chaleur spécifique du modèle d'Ising.

Mme Mathot-Sarolea (Bruxelles) .... Sur l'évaluation du facteur combinatoire dans les systèmes réguliers.

G. Fournet (O.N.E.R.A. Paris) .... Etude des modifications ordre-désordre dans les alliages binaires. 2) Application aux alliages Au-Cu_3.

E. W. Montroll (University of Maryland), T. H. Berlin et T. W. Hart (John Hopkins University) .... Fonctions Delta et intégrales gaussiennes en mécanique statistique.

H. C. Longuet-Higgins (Manchester) .... Contribution à la théorie de l'état liquide.

DISCUSSION GÉNÉRALE.

VI. - POLYMORPHISME ET TRANSITIONS DE ROTATION.

H. Fröhlich (Liverpool) .... Transitions de rotation dans les solides.

J. Timmermans (Bruxelles) .... Le polymorphisme comme phénomène d'isomérie dynamique.

N. Trappeniers (Bruxelles) .... L'application du principe des états correspondants au problème du polymorphisme.

W. F. K. Wynne-Jones et A. R. Anderson (Newcastle) .... Les conditions thermodynamiques de la formation et de l'existence des composés clathrates.

DISCUSSION GÉNÉRALE.

T. Nagamiya (Osaka) .... Théorie des changements de phases dans les halogénures d'ammonium et les cyanures alcalins.

A. Paris et B. Cochet-Muchy (Lyon) .... Sur les transformations du second ordre des sels d'ammonium dans les solutions solides et les sels doubles.

J. Jaffray (Clermont-Ferrand) .... Les points de transition des cristaux d'oxyacétate de béryllium.

E. Bauer (Paris) .... Effets de relaxation diélectrique lors des changements de phases dans les corps polaires.

R. Freymann (Rennes) .... Etude des changements de phases par l'examen des propriétés diélectriques.

DISCUSSION GÉNÉRALE.

VII. - CINÉTIQUE ET CHANGEMENTS DE PHASES DANS LES SOLIDES.

N. V. Agueev (Moscou) .... La loi périodique de Mendéléev et la nature des phases métalliques.

I. I. Kornilov (Moscou) .... La vitesse des changements de phases des systèmes en état de non-équilibre en fonction de leur composition.

DISCUSSION GÉNÉRALE.

VIII. - FERROMAGNÉTISME ET POINTS PHÉNOMÈNES ÉLECTRONIQUES.

L. Neel (Grenoble) .... Les points de transition magnétique.

A. Michel (Lille) .... Passage à l'état paramagnétique des ferromagnétiques microcristallins.

F. Trombe et M. Foex (C.N.R.S.) .... Les transformations du cérium métallique.

I. Estermann et S. A. Friedberg (Pittsburgh). Contributions électroniques à la chaleur spécifique du semi-conducteur germanium.

A. Michels et P. Van Meurs (Amsterdam) .. Influence de la pression sur les phénomènes ferroélectriques dans les céramiques au barium-titanate de strontium.

R. Forrer (Strasbourg) .... Interactions électroniques et stabilité thermique de la phase cristalline.

DISCUSSION GÉNÉRALE.

IX. - FUSION.

F. E. Simon (Oxford) .... Quelques remarques sur la fusion.

M. Born (Edimbourg) .... Un nouveau point de vue sur la matière condensée.

C. Domb (Oxford) .... Quelques propriétés de la courbe de fusion.

G. Borelius (Stockholm) .... Sur la continuité de la transformation solide-liquide des métaux.

G. Bonfiglioli, A. Ferro, G. Montalenti (Turin) .... Sur la théorie de la fusion des métaux.

G. Sutra (Paris) .... Théorie des trous dans les liquides. Calcul de la chaleur de fusion et de la variation de volume lors de la fusion.

DISCUSSION GÉNÉRALE.

A. A. K. Al Mahdi et A. R. Ubbelohde (Belfast) .... Le mécanisme de fusion du phénanthrène.

L. A. K. Staveley et D. N. Parham (Oxford). La compressibilité de la glace, du benzène solide et du cyclohexane solide à leur point de fusion.

M. Bruma, Mme R. Dalbert, M. Magat et Mme Reinisch (Paris) .... Variation des propriétés diélectriques à la fusion.

DISCUSSION GÉNÉRALE.

X. - TRANSITIONS DANS LES CORPS AMORPHES.

R. Boyer (Midland, Michigan) .... Transitions du second ordre dans les hauts polymères.

Mme Winter (Paris) .... Formation et nature de l'état vitreux.

F. Horst-Muller (Marburg) .... L'étirage à froid considéré comme un équilibre de deux « phases ».

N. N. Greenwood (Harwell) et R. L. Martin (Cambridge) .... Discontinuité dans les propriétés physiques des liquides surfondus.

R. O. Davies (London) .... Sur les soi-disant transitions du second ordre dans les milieux à relaxation.

DISCUSSION GÉNÉRALE.

XI. - TRANSITIONS DANS LES PHASES SUPERFICIELLES.

M. M. Doubinine (Moscou) .... De la structure poreuse des adsorbants.

DISCUSSION GÉNÉRALE.

D. G. Dervichian (Paris) .... Les phases superficielles et leurs transitions.

L. Saraga et I. Prigogine (Paris) .... Stabilité et démixtion des solutions superficielles.

J. Guastalla (Paris) .... Changements de phases dans les couches adsorbées aux surfaces libres liquides et aux interfaces solide-solution.

J. Glazer (Cambridge) .... Une nouvelle façon de traiter quelques transformations de phases dans les couches monomoléculaires insolubles à l'interface eau-air.

M. Joly (Paris) .... Transformations de différents ordres provoquées par l'écoulement dans les couches monomoléculaires.

DISCUSSION GÉNÉRALE.

BULLETIN DE SOUSCRIPTION

(à adresser directement au Trésorier de la Société de Chimie Physique)
Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, PARIS (Ve)

NOM ....

Qualité ....

Adresse ....

passe commande de .... exemplaires du volume « CHANGEMENTS DE PHASES » au prix de .... l'un (1) et verse la somme de .... (2) francs.

(1) 3.500 fr. pour la France et l'Union française.
3.750 francs pour l'Etranger.
1.500 fr. pour les abonnés au Journal de Chimie Physique (par abonnement).

(2) en un chèque bancaire,
en un mandat postal,
au C. C. P. Paris 61-31.

Les commandes de l'Etranger peuvent être réglées en dollars par bons Unesco.

COMPOSITION DU BUREAU ET DU CONSEIL

DE LA

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

POUR L'ANNÉE 1952-1953

Président .... M. A. DOGNON
Vice-Président .... M. P. LAFFITTE
Secrétaire Général ..... M. G. EMSCHWILLER
Secrétaire Adjoint ..... M. A. SAINT MAXEN
Trésorier .... M. M. CHATELET

MEMBRES DU CONSEIL

MM. G. ALLARD	MM. M. BONNEMAY	Mme A. DOBRY-DUCLAUX
J. CHEDIN	G. CHAMPETIER	MM. R. ARDITTI
P. GIRARD	J. FREJACQUES	D. DERVICHIAN
M. MAGAT	M. LETORT	A. LANDUCCI
C. SADRON	B. PULLMAN	M. PRETTRE

ANCIENS PRÉSIDENTS

MM. G. DARZENS, M. DE BROGLIE, A. MAYER, C. MAUGUIN, J. DUCLAUX, E. DARMOIS, R. DUBRISAY, R. WURMSER, E. BAUER, M. DELÉPINE, F. JOLIOT, E. FAURÉ-FREMIET, P. JOLIBOIS, J. TRÉFOUEL, P. JOB, R. AUDUBERT, M. ABRIBAT.

ANCIENS PRÉSIDENTS DÉCÉDÉS

MM. J. PERRIN, G. URBAIN, P. LANGEVIN, A. HALLER, A. COTTON, V. HENRI, H. MOUTON, L. LAPICQUE, C. MOUREU, A. JOB, H. COPAUX.

Les réunions de la Société de Chimie Physique ont lieu les 2e et 4e mercredis de chaque mois, pendant la durée de l'année universitaire, à 17 heures, dans l'Amphithéâtre du Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences, 11, rue Pierre-Curie, Paris (Ve). Les communications y sont toujours suivies de discussions. Il est fait appel pour des conférences à des Savants et Professeurs de province et de l'étranger.

La correspondance intéressant la Société doit être adressée au Secrétaire Général, G. EMSCHWILLER, École de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris (Ve).

REVUE D'OPTIQUE
THÉORIQUE ET INSTRUMENTALE

Publication mensuelle
faite sous les auspices de

L'INSTITUT D'OPTIQUE THÉORIQUE ET APPLIQUÉE

Président du Comité de Rédaction :

M. CABANNES
Professeur à la Sorbonne
Doyen de la Faculté des Sciences de Paris
Membre de l'Académie des Sciences

MÉMOIRES SCIENTIFIQUES — PRÉSENTATION D'APPAREILS
BIBLIOGRAPHIES — INFORMATIONS

Abonnement pour un an :

France et Colonies : **2.000 francs** — Pays étrangers : **2.500 francs.**

3 et 5, Boulevard Pasteur — PARIS (15e)

Téléphone : Ségur **28-26** et **28-27** — Chèques postaux : Paris 381-78

COLLOQUE DE CHIMIE ORGANIQUE

Dans le cadre de ses colloques nationaux, le Centre National de la Recherche Scientifique, sur proposition de la Section de Chimie Organique et avec l'appui de la Section de Chimie-Physique, organise un Colloque consacré à :

la cinétique homogène liquide des réactions organiques.

Il aura lieu à Strasbourg, les 11, 12 et 13 mai 1953 et comportera une vingtaine d'exposés faits par des chimistes organiciens et des physico-chimistes.

Pour tous renseignements, s'adresser à M. Kirrmann, Institut de Chimie, rue Gœthe, Strasbourg.

LE DEUXIÈME CONGRÈS INTERNATIONAL DE RHÉOLOGIE

se tiendra à St Hilda College, Oxford, du 26 au 31 juillet 1953.

Le programme comprend un certain nombre de conférences (sur invitation), dès exposés et une discussion sur l'Organisation Internationale de la Rhéologie.

Les personnes désireuses de participer au Congrès sont priées de se mettre aussitôt que possible en rapport avec le secrétaire général :

Prof. Dr. G. W. Scott-Blair
The University, Reading (Angleterre).

TABLES DE CONSTANTES

UNION INTERNATIONALE DE CHIMIE

Vient de paraître :

TABLES DE CONSTANTES SÉLECTIONNÉES

5. - **ATLAS DES LONGUEURS D'ONDES CARACTÉRISTIQUES DES BANDES D'ÉMISSION ET D'ABSORPTION DES MOLÉCULES DIATOMIQUES** (suite du N° 4 des Constantes Sélectionnées), par R.-F. BARROW, A.-D. CAUNT, A.-R. DOWNIE, R. HERMAN, E. HULDT, A. Mc KELLAR, E. MIESCHER, B. ROSEN et K. WIELAND. Rédaction générale : B. ROSEN. - 389 p. **5.600 fr.**

Déjà parus dans la même collection :

1. - **LONGUEURS D'ONDE D'ÉMISSIONS X ET DES DISCONTINUITÉS D'ABSORPTION X,** par Y. CAUCHOIS et H. HULUBEI, 1947. — Hors-texte : 4 planches dépliantes comportant 7 tableaux à double entrée « Eléments-Longueurs d'onde » .... **1.200 fr.**

2. - **PHYSIQUE NUCLÉAIRE,** établi par R. GRÉGOIRE, sous la direction de F. JOLIOT et I. CURIE, 1948. — Hors-texte : Tableau des noyaux stables et radioactifs, en 5 couleurs ; 13 courbes « Parcours-Energie », « Coefficients d'absorption massique-Energie » .... **1.800 fr.**

3. - **POUVOIR ROTATOIRE MAGNÉTIQUE (EFFET FARADAY),** par R. de MALLEMANN. — **EFFET MAGNÉTO-OPTIQUE DE KERR,** par F. SUHNER, 1951 .... **1.500 fr.**

4. - **DONNÉES SPECTROSCOPIQUES CONCERNANT LES MOLÉCULES DIATOMIQUES,** établi par B. ROSEN, 1951 .... **4.800 fr.**

Tirages à part :

TABLEAU DES NOYAUX STABLES ET RADIOACTIFS .... **120 fr.**

COURBES « Parcours - Energie », « Coefficient d'absorption massique - Energie » ...... **240 fr.**

S'adresser : 18, rue Pierre-Curie, **PARIS (V^e^)**

COMPTES RENDUS DE LA SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

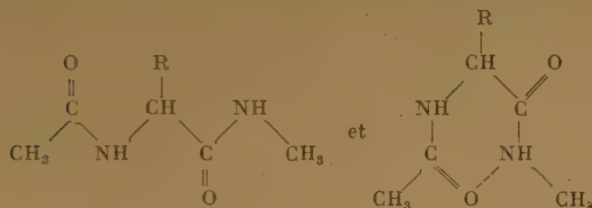
Séance du 8 octobre 1952

SAN-ICHIRO MIZUSHIMA. — **Sur la structure de la chaîne des polypeptides.**

La spécificité des protéines simples serait reliée à la structure fine de la chaîne polypeptidique, structure qui peut être étudiée par diffraction de rayons X, par l'absorption infrarouge, etc... Dans le cas de mesure avec l'infrarouge polarisé, il faut tenir compte du fait que la direction de variation du moment dipolaire dans une vibration de valence n'est pas nécessairement parallèle à la direction de liaison.

Une autre méthode pour élucider ce problème est la détermination de la structure de molécules simples s'apparentant étroitement à la chaîne polypeptidique. La N-méthyl-acétamide $CH_3CONHCH_3$ est la plus simple molécule de ce genre qui ne contient qu'une seule liaison polypeptidique. Nos mesures d'absorption d'infrarouge, d'absorption ultraviolette et de moment dipolaire, réalisées sur cette substance, montrent que cette molécule a une configuration plane avec deux groupements méthyle en position trans.

Nous avons étudié ensuite la structure moléculaire de diverses N-méthyl-amides d'acides acétyl-aminés. Grâce à des mesures similaires, on a pu montrer que ce type de molécules existe sous deux formes, une forme étendue et une forme repliée :



On trouve que le rapport d'équilibre de ces deux formes dépend de la nature de R ou de la nature de la chaîne latérale. Le cas extrême est celui de la N-méthylamide acétylproline qui existe seulement sous la forme repliée. D'après ces résultats, on peut considérer que les résidus proline prennent la forme repliée tandis que de nombreux autres résidus prennent l'une et l'autre configuration. Si la nature de la chaîne polypeptidique dépend de la combinaison spécifique des formes étendue et repliée, ceci pourrait expliquer la raison pour laquelle l'ordre des amino-acides dans diverses protéines caractérise ces protéines.

Des études similaires ont été faites pour d'autres types de molécules simples dont la structure s'apparente à celle de la chaîne polypeptidique. En se basant sur ces résultats expérimentaux, on discute les modèles de protéines proposés par nous-même en 1947, par AMBROSE et collaborateurs en 1949, et par PAULING et COREY en 1951.

Séance du 12 novembre 1952

MARCEL ABRIBAT. — **Quelques aspects physico-chimiques du développement photographique.**

L'étude du développement photographique comprend deux aspects distincts : la thermodynamique des processus mis en œuvre ne renseigne que sur la possibilité et le sens des réactions qui interviennent dans la réduction des halogénures d'argent par une solution révélatrice tandis que d'autres facteurs, notamment la barrière de charges qui entoure les cristaux d'halogénure à réduire, n'influent que sur la cinétique du développement.

Un révélateur photographique est toujours une solution réductrice. Cependant, toutes les solutions réductrices ne sont pas nécessairement des révélateurs.

Le potentiel d'oxydo-réduction du système ion argent (en solution)- argent métallique, calculé en faisant intervenir la constante de dissociation du bromure d'argent (très peu soluble), ne peut pas servir à définir la développabilité car les réactions qui interviennent dans le mécanisme du développement normal (dit « chimique ») ont lieu entre un solide (cristal de AgBr) et un liquide, c'est-à-dire en système hétérogène. Le développement photographique est donc un cas particulier du problème général du transfert d'électrons d'une solution à un cristal ionique.

Un révélateur en solution peut être considéré comme pouvant fournir des électrons à un niveau énergétique d'autant plus haut que l' « activité réductrice » de la solution est, elle-même, plus élevée, c'est-à-dire, d'après la définition classique, que le potentiel d'oxydo-réduction est plus négatif.

Si la solution réductrice est mise en contact avec un système caractérisé, lui aussi, par des niveaux énergétiques, les électrons passeront, d'un système dans l'autre, d'un niveau supérieur à un niveau inférieur.

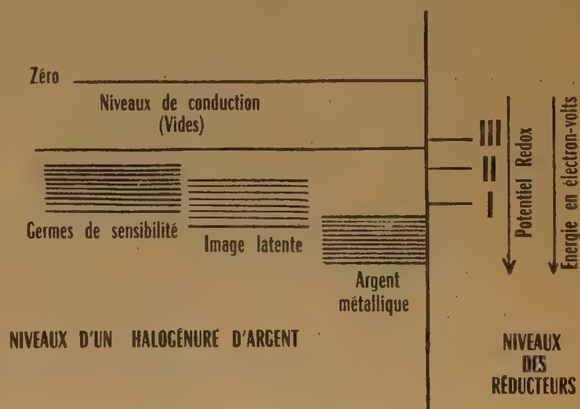


Fig. 1

Dans la figure 1, qui représente les niveaux principaux (à l'exclusion de la bande Br 4 P située plus bas) d'un cristal de bromure d'argent impressionné et contenant de l'argent métallique, les niveaux I et II correspondent à des révélateurs. Un réducteur fournissant des électrons à un niveau inférieur à ceux de l'argent métallique ne pourra être un développateur. Par contre, un réducteur donnant des électrons à un niveau suffisamment élevé pour correspondre aux niveaux (Ag 5 S vides dans AgBr) de conduction du cristal (niveau III) réduira, sans

discrimination, les cristaux contenant des germes d'image latente et ceux qui n'en contiennent pas. En effet, les électrons libérés à ce niveau se comportent comme des électrons de photoconductibilité et, comme ceux-ci, peuvent redescendre, pour y être capturés, sur des pièges présents n'importe où dans le cristal. Ainsi peut-on expliquer la possibilité d'obtenir des « images latentes artificielles » à l'aide de ces réducteurs (par exemple stannite ou arsénite de sodium).

Cependant, la « possibilité de développement », définie en faisant intervenir des niveaux électroniques, ne peut être, expérimentalement, mesurée que par le potentiel d'oxydo-réduction (ou le potentiel polarographique de demi-onde) de la solution réductrice.

L'expérience montre que, pour que le développement ait lieu, ce potentiel doit être plus négatif qu'une certaine valeur critique (légèrement variable suivant le genre de couches sensibles considéré). Cette notion expérimentale de potentiel critique permet de définir, empiriquement, la « possibilité de développement » qui, contrairement à ce que l'on admettait naguère, n'est pas liée à des structures chimiques particulières. La réalité de ce potentiel critique a été vérifiée par des expériences de nature diverses dont quelques-unes ont été décrites au cours de l'exposé que l'on résume.

En outre, on a, expérimentalement, montré que le potentiel critique de développement était le même pour des couches sensibles identiques, qu'elles aient ou non été soumises à l'action d'un rayonnement. Le rôle de l'image latente n'est donc pas de provoquer une réaction qui ne se produirait pas en son absence.

L'image latente n'agit que sur la cinétique de la réduction, probablement par un effet analogue à un effet catalytique (franchissement d'une barrière d'énergie d'activation).

Dans la dernière partie de l'exposé, on a décrit la constitution de la barrière de charges qui entoure les cristaux d'halogénure d'argent d'une couche sensible photographique et le rôle que joue cette barrière dans la cinétique du développement si le donneur d'électrons (réducteur) est un cation, un anion ou si sa charge est nulle.

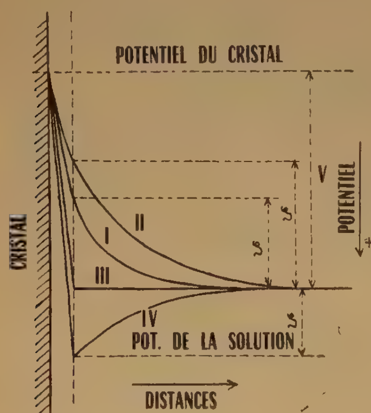


Fig. 2

Le potentiel électrocinétique (potentiel dzéta) du cristal, tel qu'il est défini par la modification apportée, notamment par Stern, à l'hypothèse de la couche diffuse de Gouy, est le facteur principal de la cinétique du développement. On a montré comment l'adsorption de certaines substances polaires sur l' « interface » responsable du potentiel électrocinétique agissait sur la vitesse du développement en abaissant ou en élevant la barrière de charges (courbes I et II, fig. 2). L'emploi de gros cations tensio-actifs (tels que des composés à longue chaîne contenant un groupe ammonium quaternaire) permet une énorme accélération du développement par des anions car le potentiel dzéta peut ainsi être annulé (courbe III) ou même prendre une valeur de signe contraire (courbe IV) à celle du potentiel thermodynamique du cristal.

La mesure véritable de l'énergie d'activation du développement photographique, à l'aide d'un révélateur déterminé, ne peut être convenablement effectuée que pour des révélateurs à charge nulle ou si le potentiel dzéta a été annulé par l'adsorption de cations tensio-actifs convenables, c'est-à-dire si la barrière de charges a été supprimée. On sait, en effet, que dans un ensemble de phénomènes liés les uns aux autres, c'est le phénomène le plus lent qui impose sa vitesse à tout le système.

Séance du 26 novembre 1952

Edmond Grillot. — **Constitution des centres luminogènes du sulfure de zinc activé au cuivre.**

Pour la même teneur de cuivre, le sulfure de zinc peut présenter, soit une luminescence verte à longue persistance, soit une fluorescence bleu-violette selon que les atomes de cuivre luminogènes sont ou ne sont pas oxydés (1). Tenant compte d'une part de ce fait et d'autre part d'une liaison activateur-halogène dans les deux sortes de centres du SZn(Cu) (2), j'ai proposé dans une précédente communication (3) des schémas représentant la nature chimique de ces centres.

Depuis lors, la liaison activateur-halogène s'est trouvée infirmée (4). Par contre, divers travaux expérimentaux ont été publiés mettant en évidence, sur d'autres exemples, l'influence de l'état d'oxydation des centres luminogènes (5).

Les modèles simples suivants, qui ne préjugent pas de la valence du cuivre, sont actuellement proposés

Un ion cuivre activateur, occupant une lacune zinc du réseau cristallin de SZn(Cu) constitue :

1°) un centre luminogène à émission bleue si son entourage immédiat est entièrement composé d'ions soufre ;

2°) un centre luminogène à émission verte persistante si, dans cet entourage, immédiat, un ion soufre est remplacé par un ion oxygène. Ces modèles n'impliquent d'ailleurs pas que le centre luminogène soit exclusivement constitué de l'atome étranger et de son voisinage immédiat. Il semble probable au contraire que les niveaux d'énergie d'un grand nombre d'atomes soient perturbés et que le centre luminogène soit donc le résultat des interactions réciproques entre le ou les atomes étrangers et le milieu de base.

Divers auteurs ont montré que l'accroissement de 10^{-5} à 2.10^{-4} de la teneur en cuivre déterminait une diminution du rapport du nombre des centres verts à celui des centres bleus. Cette observation est à l'origine de diverses représentations des centres luminogènes du SZn(Cu). Cependant, les schémas ci-dessus en rendent également compte.

Pour une matière première SZn exempte d'oxyde de zinc (6), calcinée de telle sorte que la rentrée d'oxygène soit faible et constante, l'augmentation de la teneur en cuivre doit bien, en effet, favoriser la prédominance des centres bleus.

Pour une matière première SZn contenant une petite quantité d'oxyde de zinc, la formation de paires d'ions oxygène-activateur excédant celle d'une distribution au hasard ([5]) implique, de la part de OZn, une réaction qui libère de l'oxygène dans le réseau. Supposant très petite mais non nulle la vitesse de cette réaction, on peut calculer en fonction de la teneur « b » de cuivre, la valeur du rapport « R » des énergies émises par les deux sortes de centres. Pour deux échantillons 1 et 2 calcinés dans des conditions strictement identiques, on trouve :

$$\frac{b_2}{b_1} = \frac{R_1}{R_2} \cdot \frac{k + R_2}{k + R_1} \quad \text{avec } k \geq 0$$

Les valeurs de b_2/b_1 déduites des données expérimentales connues concordent d'une manière satisfaisante avec celles ainsi calculées. De plus, d'après la théorie, toute variation de la concentration d'oxyde de zinc doit déterminer une variation dans le même sens du rapport « R ». Les nombreux résultats expérimentaux publiés confirment tous cette prévision, tant en ce qui concerne les calcinations en atmosphère réductrice que les préparations effectuées avec un important appoint d'oxyde de zinc (par exemple 1 %).

D'autres faits publiés, concernant les propriétés de SZn(Cu) et en particulier l'influence de la durée de calcination sur la couleur de son émission luminescente ([7]) peuvent être expliqués en se référant aux modèles ici proposés.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Ed. Grillot et Mme M. Bancie-Grillot. — *Comptes rendus*, tome 231 (1950), pp. 966-968.

(2) F. A. Kroeger et J. A. Hellingman. — *J. of electroch. Soc.*, U. S. A., tome 93 (1948), pp. 156-171 et 95 (1949), pp. 68-69.

(3) Ed. Grillot. — *Journal de Chimie Physique*, tome 48 (1951), p. 112.

(4) Voir notamment : A. A. Tcherepniev et T. C. Dobroloubskaia. — *Dokl. Ac. Sc.*, U. R. S. S., tome 66 (1949), pp. 621-623 ; F. A. Kroeger et J. Dikhoff. — *Physica* (Pays-Bas), tome 16 (1950), pp. 297-315 ; A. A. Bundel. — *Izvest. Ac. Sc.*, U. R. S. S. (ser. Phys.,) tome 15 (1951), pp. 737-741.

(5) F. A. Kroeger et J. Dikhoff. — *J. of electrochem. Soc.*, U. S. A., tome 99 (1952), pp. 144-154.

(6) Ed. Grillot. — *Comptes rendus*, tome 230 (1950), pp. 543-545 et *Bul. Soc.*, tome 18 (1950), p. 1029 et tome 19 (1951), pp. 39-45.

(7) N. Riehl et H. Ortman. — *Dokl. Ac. Sc.*, U. R. S. S., tome 66 (1949), pp. 841-845.

Paul Renaud. — **Projet d'un séparateur établi au moyen du concept « dissymétrie » de Pasteur-Curie.**

Nous nous proposons de décrire, sur un exemple, la méthode qui nous a servi à établir le projet d'un appareil séparateur destiné à perfectionner les colonnes de thermodiffusion de Clusius-Dickel. Le raisonnement est basé sur une notion intuitive de « dissymétrie » qui peut, au besoin, être rendue rigoureuse.

Nous l'utiliserons sous la forme suivante : *Si un système de causes est symétrique par rapport à un plan, le système des effets le sera aussi. Si donc nous voulons obtenir un système d'effets présentant certaines dissymétries, il faudra introduire des causes présentant au moins les mêmes dissymétries.*

En analysant en tous points les dissymétries nécessaires pour obtenir un résultat donné, on obtient une série de conditions imposées à l'appareil à construire.

Nous appliquerons cette méthode d'analyse, lourde mais efficace, au problème de la séparation de deux isotopes gazeux *a* et *b*.

Supposons le problème résolu, en cours d'opération il y aura trois récipients (AB), (A) et (B) contenant *a*, *b* et le mélange (*a*, *b*), reliés par une canalisation.

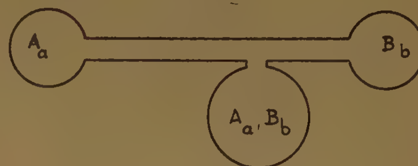


Fig. 1

Pour que la dissymétrie globale soit minimum (AB) sera situé entre (A) et (B). Des dissymétries de concentrations s'établiront entre (A) et (B) le long de la canalisation. Elles créeront des courants de diffusion du gaz *a* vers (B) et de *b* vers (A). On diminuera ces courants en allongeant la canalisation. Ils devront être annulés, et au-delà, par un jeu de dissymétries compensatrices, créant un courant de *a* vers (A) et de *b* vers (B). Ces courants peuvent être des courants d'entraînement ou des courants de diffusion. Nous avons choisi les courants d'entraînement. L'étude pourrait être reprise avec les courants de diffusion.

Un élément de canalisation présentera un double courant, entraînant *a* vers (A) et *b* vers (B). Pour cela, la concentration ne peut être uniforme à l'intérieur de la canalisation. L'intérieur de la canalisation sera le siège de deux dissymétries orthogonales ; un gradient G_c, de concentration et un double courant de gaz.

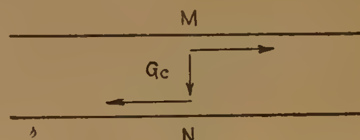


Fig. 2

Un gradient de concentration de l'ordre du centième pourra être créé par l'effet Ludwig-Soret sous une différence de température de quelques centaines de degrés. Il y aurait lieu de rechercher des dissymétries plus efficaces, mais celle-ci est la mieux connue.

Pour accroître les symétries locales, nous adopterons une section de canalisation rectangulaire dont les côtés seront parallèles ou perpendiculaires au gradient de concentration. Les surfaces de niveau de la température M et N seront conductrices. Les faces P et Q parallèles au gradient seront isolantes. La différence de concentration sera maximum au contact des parois M et N, le mouvement devra être maximum près des parois. Il est désirable qu'un déplacement de M et de N entraîne le gaz au cours d'une translation élémentaire parallèle à la grande longueur de la canalisation. Il y aurait intérêt à ce que P et Q soient fixes et M et N en mouvement. Il est plus facile de se contenter d'un seul mouvement, celui de M par exemple. La

canalisation, en coupe longitudinale, présentera un mouvement proche de M accroissant la pression en (A), diminuant celle en (B). D'où un contre-courant de A vers B à une certaine distance

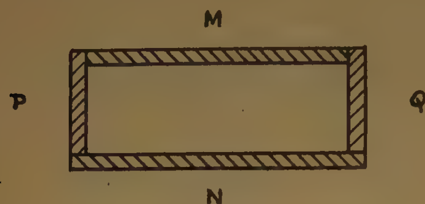


Fig. 3

de N. Ce mécanisme de retour permet l'enrichissement des gaz au-delà du centième fourni par G_c seul. Il enrichit un gaz déjà enrichi (retour de A). Il exige une bonne étanchéité.

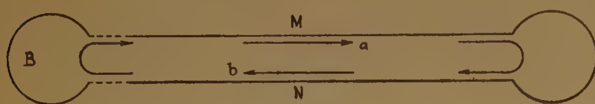


Fig. 4

Trois conditions de marches sont nécessaires : le mouvement, la différence de température et l'étanchéité.

Le mouvement le mieux défini est la rotation, on adoptera une translation locale créée par une rotation. Les surfaces M et N seront des surfaces de révolution parallèles. Sur l'une d'elle, sera gravée une spirale. L'une d'elle étant chauffée se conservera dans une homothétie, ce sera un cône ou un plan. Le plan est plus commode ; M et N seront des plans perpendiculaires à la rotation. Pour éviter les fuites, les surfaces seront au contact, maintenues par des ressorts et lubrifiées ou souples ou liquides. Si les parois P et Q sont conductrices, elles seront minces.

Les essais faits sur l'air, en tournant lentement, avec des ordres de grandeurs voisins de ceux de Clusius-Dickel ont donné des nombres analogues.

Il y aura lieu d'étudier le phénomène en fonction des trois paramètres principaux qui sont la différence de température, la vitesse relative de M et N et leur distance. Ces trois grandeurs déterminent le débit du système ; si on réussit à l'améliorer, l'appareil deviendra utile.

Conclusion. — L'ensemble de ce travail a été entrepris pour servir d'exemple à ce que peut donner un raisonnement utilisant les dissymétries de Pasteur-Curie. Cette méthode nous a dépanné dans des cas difficiles mais courants, il était intéressant d'aborder avec elle un problème réputé difficile. Il est à remarquer qu'à aucun moment notre raisonnement n'a fait appel à une intuition. Seul le calcul est intervenu.

ROLE DES INTERACTIONS ENTRE ATOMES NON ADJACENTS SUR LE MOMENT POLAIRE DE LA PYRIDINE

par Mesdames SIMONE ODIOT et MONIQUE ROUX

Manuscrit reçu le 3-12-52

SOMMAIRE

J. I. FERNANDEZ [1], dans une étude sur le moment polaire du fulvène, a souligné l'importance considérable qu'apporte l'introduction des intégrales d'échange et de recouvrement entre atomes non adjacents dans la méthode des orbitales moléculaires. Nous nous sommes attachés à préciser l'effet de ces mêmes grandeurs sur le moment polaire de la pyridine.

I) LOI DE PROPORTIONNALITÉ DES INTÉGRALES COULOMBIENNES AUX ÉLECTRONÉGATIVITÉS

Le calcul du moment polaire de la pyridine introduisant un hétéroatome, nécessite la connaissance du terme coulombien relatif à l'azote hétérocyclique; ce qui conduit à discuter la loi que propose MULLIKEN (2) et qui relie ces termes aux électronégativités.

1) Cas où l'on néglige les intégrales lointaines.

La loi de MULLIKEN [3] s'énonce alors :

$$\alpha_A - \alpha_C = (\chi_A - \chi_C)\, M\, \gamma_{CC} \qquad (1)$$

α_A et α_C représentent respectivement les termes coulombiens attachés à l'atome A et aux atomes de carbone, χ_A et χ_C les électronégativités de l'atome A et du carbone, M le coefficient de proportionnalité et γ_{CC} l'intégrale d'échange entre deux atomes de carbone voisins :

$$\gamma_{jK} = \int \varphi_j \, H \, \varphi_K \, d\tau$$

Plusieurs auteurs ont déjà discuté la valeur à donner à M pour obtenir un moment polaire théorique en accord avec la valeur expérimentale. Rappelons, par exemple, les travaux suivants.

CHALVET et SANDORFY [4] utilisent pour une série de corps contenant un azote cyclique les valeurs de α_N égales à 3/5 et affectent aux termes coulombiens des carbones directement liés à l'hétéroatome une valeur supplémentaire. Ce petit paramètre est pris égal à 3/40. Cette méthode conduirait à prendre M égal à 1,1.

LAFORGUE [5] a montré que M peut être pris égal à 1. LOWDIN [6] introduit également dans les intégrales de COULOMB de la molécule de départ des termes correctifs relatifs à chaque atome — ceci entraîne pour M la valeur 1,2. ORGEL et ses collaborateurs [7] choisissent des paramètres qui, dans le cas de la pyridine, correspondent à prendre M égal à 2. Ces auteurs sont obligés de diviser le moment polaire π obtenu par 1,6 pour s'accorder avec l'expérience. Dans le cas où l'on admet la proportionnalité des charges effectives apparaissant sur chaque atome à la différence ($\alpha_A - \alpha_C$), cette technique revient à prendre $M = \dfrac{2}{1,6} \approx 1,3$.

Mme ROUX (non publié), dans une approximation où l'on néglige l'addition de termes correctifs aux intégrales coulombiennes, montre qu'il faut adopter un coefficient M égal à 1,5 pour la pyridine et donner à M une valeur très supérieure lorsque l'on considère un hétéroatome tel que l'oxygène apportant deux électrons π au système (comme, par exemple, dans le cas du furan).

En conclusion, si nous nous limitons au cas de la pyridine et de corps analogues, il semble que, selon les auteurs et en raison des différentes techniques utilisées dans les calculs, le coefficient M varie de 1 à 1,5. Nous retiendrons cette dernière valeur qui correspond au cas où l'on néglige les petits paramètres qu'introduisent dans leurs calculs, CHALVET et SANDORFY, LAFORGUE, LOWDIN, ORGEL et ses collaborateurs, car nous n'introduirons par de petits paramètres lorsque nous tiendrons compte des interactions lointaines.

2) Cas où l'on introduit les intégrales lointaines.

Il est alors utile de transformer la relation (I) et de l'écrire sous la forme :

$$\alpha_A - \alpha_C = (\chi_A - \chi_C)\ M'\ \beta_{CC} \quad \text{(II)} \qquad (2)$$

avec : $\beta_{jK} = \gamma_{jK} - S_{jK}\,\bar{\alpha}$ et $\bar{\alpha} = \dfrac{\alpha_C + \alpha_A}{2}$

comme précédemment, nous devons d'abord nous préoccuper de calculer M′ et retenir la valeur qui redonne le moment polaire expérimental.

Ces calculs ont nécessité certaines hypothèses et l'évaluation de diverses intégrales (intégrales de recouvrement entre atomes C-C et C-N, intégrales de la forme $\int \Phi_j\, \vec{x}\, \Phi_k\, d\tau$ qui interviennent dans le calcul des charges et du moment polaire), de même que des facteurs ω qui interviennent dans la définition des charges que l'on doit alors utiliser (Daudel et Laforgue) (8).

a) *Détermination des intégrales d'échange.*

Le calcul L.C.A.O. du moment polaire demande la connaissance des intégrales d'échange β_{CC} et β_{CN}. Dans le cas où l'on néglige les interactions lointaines Lennard Jones (9) propose une loi en vue de calculer les intégrales d'échange relatives à une liaison donnée. « L'intégrale d'échange est égale à la demi-différence entre l'énergie de la liaison double et l'énergie de la liaison simple ».

Dans le cas de la liaison CN, on trouve une valeur très proche de l'unité et, en raison de la valeur approximative de ce résultat et pour simplifier les calculs, on adopte pour une même distance l'égalité des intégrales d'échange entre atomes CC et CN comme Coulson l'a déjà proposé (10).

Par extension, nous admettons que cette loi s'applique au cas où l'on considère les intégrales de recouvrement.

b) *Hypothèse sur la proportionnalité des intégrales d'échange aux intégrales de recouvrement.*

Mulliken (2) a montré que, dans certains cas, les intégrales d'échange sont proportionnelles aux intégrales de recouvrement. Nous admettons cette proportionnalité bien que Ketelaar (11) ait signalé des cas où cette hypothèse ne s'applique pas rigoureusement.

c) *Calcul des intégrales de recouvrement.*

Les intégrales de recouvrement C-C ont été prises dans les tables de Parr et Crawford (12).

Pour les liaisons C-N, elles ont été calculées d'après la formule analytique de Coulson (13) :

$$S_{AB} = \frac{64\,\pi}{\rho^3 \chi^5} \Big[\alpha \big\{ 48\,\beta\,(1+\beta\rho) - 12\,\beta\chi\rho^2 + \chi^2\rho^3 \big\} e^{-\beta\rho} - \beta \big\{ 48\,\alpha\,(1+\alpha\rho) + 12\,\alpha\chi\rho^2 + \chi^2\rho^3 \big\} e^{-\alpha\rho} \Big]$$

où α et β représentent les moitiés des Z effectifs des deux atomes A et B.

ρ est la distance AB exprimée en unités atomiques et $\chi = \alpha^2 - \beta^2$.

En vue de travaux ultérieurs, nous avons également évalué les intégrales de recouvrement C-O.

Les résultats sont réunis dans les tableaux suivants :

Intégrales de recouvrement

$Z_C = 3{,}25$ $Z_O = 4{,}55$ $Z_N = 3{,}90$

Liaison C-N :

Distances en unités atomiques	Valeurs de S
1	0,743127
2	0,346543
3	0,1370656
4	0,03864
6	0,003616
7	0,000823

Liaison C-O

1	0,707945
1,5	0,457500
2	0,291280
2,5	0,173077
3	0,101339
3,5	0,0535
4	0,02808
5	0,007381
6	0,001803

Liaison C-C (12) (Valeurs de Parr et Crawford) :

Distances en Å	
1,39	0,265
2,37	0,04
2,39	0,038
2,77	0,005

De nombreuses intégrales de recouvrement pour liaisons homopolaires et hétéropolaires contenant des éléments variés ont été calculées par Mulliken (14).

d) *Calcul des ω.*

Lorsqu'on utilise les interactions lointaines, la nouvelle formule de calcul des charges devient :

$$q_j = \Sigma_i \Big[c_{ij}^2 + \sum_{k \neq j} c_{ij}\, c_{iK}\, S_{iK}\Big]$$

pour une liaison entre atomes identiques et :

$$q_j = \Sigma_i \Big[c_{ij}^2 + 2 \sum_{k \neq} c_{ij}\, c_{iK}\, S_{iK}\, \omega^K\Big]$$

pour une liaison entre atomes différents ([8]) « ω_k^j et ω_j^k sont les coordonnées barycentriques par rapport aux centres des masses k et j respectivement du centre de chevauchement des orbitales Φ_k et Φ_j ($\omega_k^j = \omega_j^k = 1/2$ pour Φ_j identique à Φ_k). »

Le centre de chevauchement est un point défini par le vecteur $\vec{X}_{jk} = \dfrac{\int \Phi_j \vec{x} \Phi_k \, d\tau}{\int \Phi_j \Phi_k \, d\tau}$

L'intégrale $\int \Phi_j \vec{x} \Phi_k \, d\tau$ est de la forme :

$$\int r_A^2 \sin^2 \theta_A \, r_A \cos \theta_A \, e^{-\alpha r_A - \beta r_B} \, d\tau$$

avec les données représentées sur la figure où A et B sont les deux atomes considérés et P l'électron.

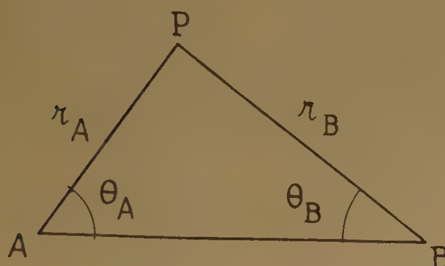


Fig. 1.

L'intégrale de recouvrement $\int \Phi_j \Phi_k \, d\tau$ est de la forme :

$$\int r_A^2 \sin^2\theta_A \, e^{-\alpha r_A - \beta r_B} \, d\tau$$

Elle a été calculée par COULSON ([13]) ainsi que toute une série d'intégrales à deux centres.

Le rapport de ces deux intégrales conduit à la détermination du vecteur $\vec{X}_{jk}$. Si nous prenons pour origine l'un des centres A (j), par exemple, nous pouvons écrire :

$$\vec{X}_{jK} = \omega_j^K \cdot \vec{o} + \omega_K^j \cdot \vec{AB}$$

D'où :

$$\omega_K^j = \frac{X_{jK}}{AB} \text{ et } \omega_j^K = 1 - \omega_K^j \text{ avec } \frac{\omega_K^j}{\omega_j^K} = \frac{X_{jK}}{AB - X_{jK}}.$$

Calcul de l'intégrale $\int \Phi \vec{x} \Phi \, d\tau$:

On transforme l'expression :

$$\int r_A^2 \sin^2 \theta_A \, r_A \cos \theta_A \, e^{-\alpha r_A - \beta r_B} \, d\tau$$

à l'aide de trois nouvelles variables définies comme suit :

$$\lambda = \frac{r_A + r_B}{\rho} \qquad 1 \leq \lambda \leq \infty$$

$$\mu = \frac{r_A - r_B}{\rho} \qquad -1 \leq \mu \leq +1$$

$$0 \leq \varphi \leq 2\pi$$

On peut montrer que l'on a alors :

$$r_A \, r_B = \frac{1}{4} \rho^2 (\lambda^2 - \mu^2)$$

$$r_A \cos \theta_A = \frac{1}{2} \rho \, (1 + \lambda \mu)$$

$$r_A \sin \theta_A = r_B \sin \theta_B = \frac{1}{2} \rho \, (\lambda^2 - 1)^{\frac{1}{2}} (1 - \mu^2)^{\frac{1}{2}}$$

$$d\tau = \frac{1}{8} \rho^3 (\lambda^2 - \mu^2) \, d\lambda \, d\mu \, d\varphi$$

$$r_B \cos \theta_B = \frac{1}{2} \rho \, (1 - \lambda \mu)$$

Ce changement de variable permet de transformer l'intégrale en un polynôme ne dépendant plus que de deux séries de fonctions :

$$A_m(\gamma) = \int_1 \lambda^m e^{-\gamma\lambda} \, d\lambda \text{ et } B_m(\delta) = \int_{-1}^{+1} \mu^m e^{-\delta\mu} \, d\mu$$

Ces fonctions satisfont les relations :

$$\gamma A_m(\gamma) = e^{-\gamma} + m A_{(m-1)}(\gamma) \qquad A_0(\gamma) = \gamma^{-1} e^{-\gamma}$$

$$\delta B_{(2m)}(\delta) = 2 \sin h \, \delta + 2 m B_{(2m-1)}(\delta) \quad B_0(\delta) = 2 \delta^{-1} \sin h \, \delta$$

$$\delta B_{(2m+1)}(\delta) = -2 \cos h \, \delta + (2m + 1) \quad B_{2m}(\delta)$$

L'intégrale considérée prend alors la forme :

$$\mathcal{I}(\vec{x}) = A_2B_0 + A_3B_1 - A_4B_0 - A_5B_1 + A_4B_2 + A_5B_3 - B_2A_0 - A_1B_3 + B_4A_0 + A_1B_5 - A_2B_4 - A_3B_5$$

En effectuant les calculs des expressions, A_0, A_1, A_2, A_3, A_4, A_5 et B_0, B_1..... B_5 et en remplaçant, on obtient finalement comme expression de l'intégrale considérée :

$$\mathcal{I}(\vec{x}) = \frac{64 \pi}{\chi^6 \rho^4} \Big[e^{-\alpha\rho} \beta \Big[\chi\rho \big(\chi^2 \rho^4 - 6 \{ 3 \chi\rho (\rho^2\alpha + 2\rho) + 6 \rho (\rho\beta^2 + 3 \rho\alpha^2) + 64 \rho\alpha + 60 \}\big) + 120 \big(2 \rho\alpha \{ - \rho\alpha^2 - \rho\beta^2 \} - 3 \{ \rho\beta^2 + 3 \rho\alpha^2 + 4\alpha \}\big) \Big] - e^{-\rho\beta} \alpha \Big[6 \chi\rho \big(\chi\rho \{ - \rho^2\beta - 4 \rho \} + 4\rho \{ \rho\alpha^2 + 3 \rho\beta^2 + 14 \beta \} + 60\big) + 120 \big(2 \rho\beta \{ - \rho\alpha^2 - \rho\beta^2 \} - 3 \{ \rho\alpha^2 + 3 \rho\beta^2 + 4\beta \}\big) \Big] \Big]$$

avec α et β représentant la moitié des Z effectifs des deux atomes considérés, ρ la distance entre ces atomes A et B exprimée en unités atomiques et $\chi = \alpha^2 - \beta^2$.

Nous avons pu obtenir les valeurs résumées dans les tableaux suivants.

Tableau I
Liaison C-O

Distances C-O en unités atomiques	$\int \Phi_C \vec{x} \Phi_O \, d\tau$	$\int \Phi_C \Phi_O \, d\tau$	$\frac{\omega_C^O}{\omega_O^C}$
1	0,196	0,333	0,59
2,343	0,162	0,205	0,51
2,645	0,132	0,146	0,52
4	0,0378	0,0281	0,5076
6	0,00346	0,0018	0,48

Tableau II
Liaison C-N

Distances C-N en unités atomiques	$\int \Phi_C \vec{x} \Phi_N \, d\tau$	$\int \Phi_C \Phi_N \, d\tau$	$\frac{\omega_C^N}{\omega_N^C}$
2,59	0,212	0,202	0,688
4,422	0,0445	0,02523	0,66
5,045	0,024	0,0115	0,70

Tableau III
Liaison C-F

Distances C-F en unités atomiques	$\int \Phi_C \vec{x} \Phi_F \, d\tau$	$\int \Phi_C \Phi_F \, d\tau$	$\frac{\omega_C^F}{\omega_F^C}$
2,607	0,10731	0,11848	0,52
2,645	0,10186	0,11557	0,50

Remarques.

La lecture de ces tableaux montre que dans le cas de C-O et C-N, le rapport $\frac{\omega_j^k}{\omega_k^j}$ trouvé se rapproche sensiblement du rapport des Z^2 effectifs, puisqu'on a :

pour C-O : $\frac{Z^2_{EFF.}}{Z'^2_{EFF.}} = 0{,}51 \qquad \frac{Z_{EFF.}}{Z'_{EFF.}} = 0{,}714$

pour C-N : $\frac{Z^2_{EFF.}}{Z'^2_{EFF.}} = 0{,}6944 \qquad \frac{Z_{EFF.}}{Z'_{EFF.}} \; 0{,}83$

dans le cas de C-F le rapport trouvé se situe entre celui des Z^2 et celui des Z, puisqu'on a, dans ce cas :

$$\frac{Z^2_{EFF.}}{Z'^2_{EFF.}} = 0{,}391 \qquad \frac{Z_{EFF.}}{Z'_{EFF.}} = 0{,}625$$

Il n'y a donc pas de loi générale permettant d'obtenir rapidement le rapport des ω et il semble nécessaire de l'établir par le calcul complet des deux intégrales $\int \Phi_j \vec{x} \Phi_k \, d\tau$ et $\int \Phi_j \Phi_k \, d\tau$ dès que l'on veut effectuer des calculs précis.

e) Résultats.

Le tableau suivant résume les valeurs des moments polaires associés aux électrons π obtenus pour différentes valeurs de M'.

M' = 1	μ_π = 1,07 D.
M' = 2	μ_π = 1,85 D.

Si l'on admet avec Laforgue [5] que le moment polaire π est proportionnel à M', on en déduit que pour trouver le moment polaire π qui redonne le moment polaire expérimental total, il faut choisir M' égal à 1,5.

II) CONCLUSION.

a) Pour retrouver le moment polaire expérimental de la pyridine, il faut poser :

$$\alpha_N - \alpha_C = M\,(\chi_N - \chi_C)\,\gamma_{CC} \qquad \text{(I)}$$

avec M = 1,5,

quand on néglige les interactions entre atomes non adjacents ainsi que les petits paramètres que certains auteurs affectent, en supplément, aux intégrales coulombiennes relatives aux atomes voisins de l'hétéroatome.

b) Lorsque l'on tient compte des dites interactions et dans le cas où l'on néglige les petits paramètres on doit écrire :

$$\alpha_N - \alpha_C = M'\,(\chi_N - \chi_C)\,\beta_{CC} \qquad \text{(II)}$$

avec M' = 1,5.

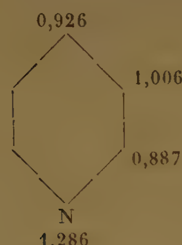
Si l'on considère l'évaluation du rapport $\frac{\gamma}{\beta}$ faite par de Heer [15] : $\frac{\gamma_{CC}}{\beta_{CC}} = 0{,}73$, cette dernière expression devient :

$$\alpha_N - \alpha_C = \frac{1{,}5\,(\chi_N - \chi_C)}{0{,}73}\,\gamma_{CC}$$

On voit ainsi qu'en tenant compte des interactions entre atomes non adjacents, la différence $(\alpha_N - \alpha_C)$ donnant le bon moment polaire est augmentée d'environ 30 % par rapport à ce qu'il en serait quand on n'en tient pas compte. Ceci revient à dire que l'introduction des intégrales lointaines dans les calculs ont pour effet, à $(\alpha_N - \alpha_C)$ constant, de diminuer le moment polaire. L'effet des intégrales entre

atomes non adjacents est donc ici dans le même sens que pour le fulvène [1] mais, quantitativement moins grand.

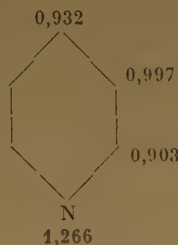
c) Nous donnons ci-après les diagrammes des charges obtenus avec et sans intervention des interactions entre atomes non adjacents.



L.C.A.O. ordinaire.

M = 1,5 (en unités γ) moment polaire calculé : 2,31.

moment polaire expérimental : 2,25.



L.C.A.O. avec S, β ω

M' = 1,5 (en unités β) moment polaire calculé : 2,31

moment polaire expérimental : 2,25.

Nous pouvons remarquer que vis-à-vis des charges, les sommets se classent de la même façon dans les deux cas, mais que le sommet méta devient très légèrement positif dans le cas où l'on considère les interactions lointaines alors qu'il était légèrement négatif dans un calcul L.C.A.O. ordinaire sans intervention des petits paramètres.

d) Rappelons enfin que nous avons observé que le rapport des ω n'est pas toujours celui des Z^2_{EFF}. et qu'il est donc nécessaire de le calculer effectivement pour obtenir une valeur précise.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. I. Fernandez. — *C. R.*, 1951, **233**, p. 56.
(2) R. S. Mulliken. — *Colloque sur la liaison chimique*, Paris, 1949.
(3) R. S. Mulliken. — *J. Chim. Phys.*, 1949, **46**, pp. 497 et 536.
(4) Chalvet et Sandorfy. — *C. R.*, 1949, **228**, p. 566.
(5) A. Laforgue. — *J. Chem. Phys.*, 1949, **46**, p. 564.
(6) Lowdin. — *J. Chim. Phys.* (U. S. A.), 1951, **19**, p. 1323.
(7) Orgel, Cottrell, Dick et Sutton. — *Trans. Faraday Soc.*, 1951, **47**, p. 113.
(8) Daudel et Laforgue. — *C. R.*, 1951, **233**, p. 1608.
(9) Lennard Jones. — *Proc. Roy. Soc.*, 1937, **A 138**, p. 280.
(10) Coulson et Longuet-Higgins. — *La Revue Scientifique*, 1947, **15**, 929.
(11) Ketelaar. — *J. Chem. phys.*, 1950, **18**, p. 151.
(12) Parr et Crawford. — *J. Chem. Phys.*, 1948, **16**, p. 1049.
(13) Coulson. — *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1941, **38**, p. 210.
(14) R. S. Mulliken. — *J. of Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, p. 4493.
(15) De Heer. — *Philosophical Magazine*, 1950, série 7, p. 370

BILANS THERMODYNAMIQUES LOCAUX DANS LES SYSTÈMES ELECTROCHIMIQUES .

par I. PRIGOGINE, P. MAZUR et R. DEFAY

Faculté des Sciences et Faculté des Sciences appliquées de l'Université Libre de Bruxelles

Manuscrit reçu le 14-1-53

RÉSUMÉ

Les auteurs développent la *méthode locale* qui permet de calculer les bilans thermodynamiques pour chaque élément de volume d'un système électrochimique. Le travail est basé sur les équations de MAXWELL du champ électromagnétique et sur la méthode élaborée par l'un des auteurs (I. P.) pour l'étude des phénomènes irréversibles dans les systèmes non uniformes. Pour le choix des forces pondéromotrices, les auteurs utilisent les résultats d'un travail antérieur (P. M. et I. P.) qui établissait l'équivalence des divers choix possibles. Les équations sont développées à partir des forces de KELVIN. Les bilans thermodynamiques conduisent à une définition précise du potentiel chimique de chaque constituant en fonction des propriétés de la matière en chaque point, à savoir : la température, les concentrations et la polarisation par le champ. Les *potentiels chimiques* dépendent d'une façon simple du champ, mais ils sont indépendants du potentiel électrique.

Les *potentiels électrochimiques* dépendent, de la manière habituelle, des potentiels chimiques et du potentiel électrique. Ce sont les potentiels électrochimiques qui régissent la diffusion, tout au moins lorsque la variation temporelle du potentiel vecteur est négligeable.

Dans les systèmes en équilibre, les potentiels électrochimiques définis localement s'identifient avec ceux que définit la méthode globale classique.

Les équations obtenues font immédiatement apparaître la tendance des constituants polarisables à se concentrer dans les couches interfaciales. Elles permettent aussi de comprendre que des ions de même valence, mais de nature différente, aient des effets différents sur la coagulation des colloïdes.

Introduction.

La thermodynamique des systèmes électrochimiques est le plus souvent traitée par la *méthode globale* qui consiste à faire les bilans d'énergie et d'entropie pour l'ensemble du système considéré. Ce système doit englober toutes les charges agissantes (*). Cette méthode ne réussit que dans les cas simples des systèmes en équilibre et des systèmes décomposables en phases homogènes. La grandeur qui y joue le rôle essentiel est le *potentiel électrochimique* de chaque constituant. Cependant, la méthode globale échoue le plus souvent dans la tâche de rattacher cette grandeur aux propriétés de la matière, définissables en chaque point du système. La décomposition du potentiel électrochimique en un potentiel chimique et un terme lié au potentiel électrique paraît arbitraire dans cette méthode et la signification précise du potentiel chimique y est perdue.

(*) Cf. paragraphe 15.

Les difficultés de la méthode globale proviennent essentiellement de ce que l'énergie électrostatique y apparaît comme un ensemble qui ne peut pas être décomposé en parties localisées. Cette difficulté ne peut être surmontée qu'en adoptant la localisation de l'énergie dans un champ électromagnétique de MAXWELL. C'est en étudiant directement les bilans d'énergie et d'entropie pour un élément de volume plongé dans un champ électromagnétique que nous allons aborder le problème de la thermodynamique locale, comme l'un de nous l'avait fait antérieurement pour étudier les phénomènes irréversibles (*) dans les milieux non uniformes. Nous verrons ainsi réapparaître le *potentiel chimique* comme une fonction des variables définissables en chaque point du système : température, concentrations, polarisation par le champ. Le *potentiel électrochimique* de chaque constituant jouera encore un rôle important dans le cas des champs quasi-stationnaires, mais ce rôle apparaîtra comme moins général que celui du potentiel chimique.

Nous nous plaçons ici directement dans le cas qui intéresse l'électrochimie où le milieu considéré contient des particules chargées qui le rendent conducteur et est, en même temps, polarisable par le champ électrique.

2. **Equations de champ électromagnétique. Polarisation.**

Nous considérons un système de c constituants ($1 \dots \gamma \dots c$) portant les charges z_γ par unité de masse. Si ρ est la densité en un point et z la charge par unité de masse en ce point, la densité de charge est :

$$z\rho = \Sigma_\gamma \, z_\gamma \, \rho_\gamma \quad (2.1)$$

(*) I. PRIGOGINE [1].

où ρ_γ est la concentration du constituant γ exprimée en masse par unité de volume.

La matière est soumise à un champ électromagnétique qui obéit aux équations de MAXWELL (écrites en unités de GAUSS) :

$$\operatorname{div} \mathbf{D} = 4\pi\, z\rho \quad (2.2) \qquad \operatorname{div} \mathbf{B} = 0 \quad (2.3)$$

$$\operatorname{rot} \mathbf{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (2.4) \qquad \operatorname{rot} \mathbf{H} = \frac{1}{c}\left(4\pi \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}\right) \quad (2.5)$$

où les symboles ont les significations habituelles :

E : champ électrique — **D** : déplacement de MAXWELL
H : champ magnétique — **B** : induction magnétique
J : densité de courant — c : vitesse de la lumière

Le champ et le déplacement électrique sont liés par la relation :

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P} \qquad (2.6)$$

où **P** désigne la polarisation par unité de volume. On peut aussi rapporter la polarisation à l'unité de masse. On la désigne alors par **p** ; on a évidemment :

$$\mathbf{P} = \rho \mathbf{p} \qquad (2.7)$$

Nous limiterons notre étude aux systèmes dans lesquels on a :

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} \qquad (2.8)$$

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E} \qquad (2.9)$$

Il n'y a donc pas d'aimantation ni de polarisation rémanente. De plus, nous admettrons que la permittivité ε (ou constante diélectrique) est indépendante du champ et dépend seulement de la température et des concentrations. Cette hypothèse entraîne que la polarisation est commandée instantanément par le champ, c'est-à-dire que les dipôles formés ou préexistants se mettent immédiatement en équilibre statistique avec le champ.

Les relations (2.6) et (2.9) donnent :

$$\mathbf{P} = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi}\mathbf{E} = k\mathbf{E} \qquad (2.10)$$

où $k = (\varepsilon - 1)/4\pi$ est la susceptibilité.

Rappelons encore que les champs électrique et magnétique peuvent s'exprimer à l'aide d'un potentiel scalaire φ et d'un potentiel vecteur A par les formules (*) :

$$\mathbf{H} = \operatorname{rot} \mathbf{A} \qquad (2.11)$$

$$\mathbf{E} = -\operatorname{grad} \varphi - \frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \qquad (2.12)$$

3. Vecteur de pointing.

L'énergie électromagnétique qui pénètre dans un élément de volume est donnée par la divergence du vecteur de POYNTING :

$$\frac{c}{4\pi}\operatorname{div}[\mathbf{E}\times\mathbf{H}] = \frac{c}{4\pi}(\mathbf{H}.\operatorname{rot}\mathbf{E}) - \frac{c}{4\pi}(\mathbf{E}.\operatorname{rot}\mathbf{H}) \qquad (3.1)$$

(*) Cf. Th. DE DONDER (2), pp. 167-170.

Les équations de MAXWELL (2.4) et (2.5) permettent d'écrire cette expression sous la forme :

$$\frac{c}{4\pi}\operatorname{div}[\mathbf{E}\times\mathbf{H}] = -\mathbf{EJ} - \frac{1}{4\pi}\left(\mathbf{H}.\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} + \mathbf{E}.\frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}\right) \qquad (3.2)$$

En utilisant (2.6) et (2.8), on vérifie aisément la relation ci-dessous, qui nous sera utile dans la suite :

$$-\frac{\partial}{\partial t}\frac{1}{8\pi}(\mathbf{E}^2+\mathbf{H}^2) - \operatorname{div}\frac{c}{4\pi}[\mathbf{E}\times\mathbf{H}] = \mathbf{E}.\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} + \mathbf{E}.\mathbf{J} \qquad (3.3)$$

4. Forces pondéromotrices.

Dans un fluide non visqueux, un élément de volume δV est, en l'absence de pesanteur, soumis à la force :

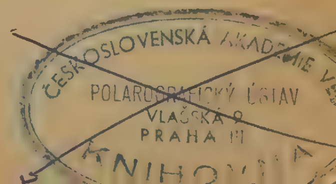
$$(\mathbf{F} - \operatorname{grad} p)\, \delta V \qquad (4.1)$$

où p désigne la pression et **F** la force d'origine électromagnétique. En accord avec JOUGUET(1*), le mémoire de MAZUR et PRIGOGINE (2*) a montré que cette décomposition de la force agissant sur l'élément de volume, en un terme électromagnétique et un terme de pression, est arbitraire. Si, par exemple, on définit la pression comme étant celle qui serait mesurable en l'absence de champ, on trouve pour **F** la force pondéromotrice de HELMHOLTZ (3*). Si, au contraire, on veut utiliser la force pondéromotrice de KELVIN, on est conduit à définir autrement la pression p (4*). Si l'on veut, comme CADE (5*), utiliser non pas le champ électrique **E**, mais la résultante électrique **R** au sens de DE DONDER (6*), qui est le champ dans un alvéole vide de matière et évanouissant, résultante qui dépend de la forme de l'alvéole, on est simplement conduit à donner une définition encore un peu différente de la pression p(7*). Toutes ces descriptions conduisent aux mêmes résultats.

Nous adopterons ici la description qui fait usage de la force pondéromotrice de KELVIN, cette force étant celle dont la signification physique est la plus claire. C'est en somme la présentation adoptée par SMITH-WHITE (8*).

Dans la conception de KELVIN, on admet que chaque élément de volume polarisé δV a un moment électrique **P** δV et que la force agissant sur cet élément de volume est la même que celle qui agirait

(1*) M. JOUGUET [3].
(2*) P. MAZUR et I. PRIGOGINE [4], chap. II.
(3*) Cf. [4] équ. (2.44).
(4*) Cf. [4], équ. (2.79) avec **R** = **E**.
(5*) R. CADE [5].
(6*) Th. DE DONDER [2].
(7*) Cf. [4], équ. (2.79).
(8*) W. B. SMITH-WHITE [6].



sur un dipôle de moment $\mathbf{P}\delta V$. La force par unité de volume est alors :

$$\mathbf{F}^{(K)} = \mathbf{P}.\ \text{Grad}\ \mathbf{E} \tag{4.2}$$

avec :

$$(\mathbf{P}.\ \text{Grad}\ \mathbf{E})_i = \Sigma_j\ P_j \frac{\partial E_i}{\partial x_j} \tag{4.3}$$

D'autre part, si l'élément de volume a une charge (réalisée) $z\rho\delta V$, il est encore soumis, du fait du champ électromagnétique, à la force de LORENTZ :

$$\mathbf{F}^{(L)} = \rho z \left(\mathbf{E} + \left[\frac{\omega}{c} \times \mathbf{H}\right]\right) \tag{4.4}$$

où ω est sa vitesse barycentrique.

La force de KELVIN (4.2) peut être écrite sous la forme (*) :

$$\mathbf{F} = \text{Grad}\ \mathbf{E}.\ \mathbf{P} - [\mathbf{P} \times \text{rot}\ \mathbf{E}] \tag{4.5}$$

avec :

$$(\text{Grad}\ \mathbf{E}.\ \mathbf{P})_i = \Sigma_j\ P_j \frac{\partial E_j}{\partial x_i} \tag{4.6}$$

Dans les systèmes étudiés en électrochimie, le rotationnel de $\mathbf{E}$, lié par (2.4) à la variation dans le temps de l'induction magnétique, est généralement petit et le second terme de (4.5) est négligeable devant le premier. De même dans ces systèmes, le terme $[\omega \times \mathbf{H}]/c$ dans (4.4) est négligeable devant $\mathbf{E}$ en absence d'un champ magnétique appliqué.

Dans l'approximation considérée, nous adopterons donc comme expression de la force pondéromotrice $\mathbf{F}$ par unité de volume :

$$\mathbf{F} = \rho z\ \mathbf{E} + \text{Grad}\ \mathbf{E}.\ \mathbf{P} \tag{4.7}$$

5. **Bilans locaux.**

Soit une grandeur extensive quelconque F dont la densité est f_v. La forme générale (**) du bilan local de la grandeur F est :

$$\frac{\partial f_v}{\partial t} = -\ \text{div}\ \Phi\ [F] + \sigma\ [F] \tag{5.1}$$

où $\Phi(F)$ est le flux associé à la grandeur F et $\sigma[F]$ le terme « source ». Une grandeur conservative est une grandeur pour laquelle le terme source est nul.

Par exemple, l'énergie totale U étant une grandeur conservative, son bilan local sera de la forme :

$$\frac{\partial u_v}{\partial t} = -\ \text{div}\ \Phi\ [U] \tag{5.2}$$

c'est-à-dire que l'accroissement par unité de temps de la densité d'énergie totale en un point doit être égal à moins la divergence du flux d'énergie totale.

(*) Les notations vectorielles sont celles utilisées par CHAPMAN et MILNE. Cf. [7]. Toutefois les vecteurs désignés par une lettre grecque ω, $\Delta\gamma$, ω_γ, ne sont pas imprimés en caractères gras.

(**) L'emploi de cette forme est la base de la méthode développée par I. PRIGOGINE [1].

Au paragraphe suivant, nous donnerons un exemple de la signification du terme source.

6. **Bilans massiques.**

Dans un système qui peut être le siège de diffusion, chaque constituant γ se meut avec une vitesse macroscopique ω_γ. La vitesse barycentrique ω est définie par :

$$\omega = \frac{1}{\rho}\ \Sigma_\gamma\ \rho_\gamma\ \omega_\gamma \tag{6.1}$$

La diffusion du constituant γ par rapport à la vitesse barycentrique est définie par le vecteur :

$$\Delta_\gamma = \omega_\gamma - \omega \tag{6.2}$$

Ces vecteurs Δ_γ obéissent à l'identité :

$$\Sigma_\gamma\ \rho_\gamma\ \Delta_\gamma = 0 \tag{6.3}$$

La masse totale étant conservative, son bilan local (5.2) est l'équation classique :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\ \text{div}\ \rho\ \omega \tag{6.4}$$

Il n'en est pas de même de la masse de chaque constituant, cette masse pouvant s'accroître ou diminuer par réaction chimique. Pour fixer les idées, considérons l'existence d'une réaction chimique :

$$0 = \Sigma_\gamma\ \nu_\gamma\ M_\gamma \tag{6.5}$$

(M_γ masse molaire de γ, ν_γ coefficient stoechiométrique) dont la vitesse par unité de volume au point considéré soit V_v. La masse de constituant qui se forme par unité de temps et unité de volume au point considéré est :

$$\nu_\gamma\ M_\gamma\ V_v \tag{6.6}$$

C'est là un exemple du terme « source » de l'expression (5.1). Le bilan massique pour le constituant γ s'écrit donc :

$$\frac{\partial \rho_\gamma}{\partial t} = -\ \text{div}\ \rho_\gamma\ \omega_\gamma + \nu_\gamma\ M_\gamma\ V_v$$
$$= -\ \text{div}\ \rho_\gamma\ \omega - \text{div}\ \rho_\gamma\ \Delta_\gamma + \nu_\gamma\ M_\gamma\ V_v \tag{6.7}$$

En rapprochant (6.4) et (6.7), il vient, pour le titre massique $N_\gamma = \rho_\gamma/\rho$

$$\rho \frac{d\ N_\gamma}{dt} = -\ \text{div}\ \rho_\gamma\ \Delta_\gamma + \nu_\gamma\ M_\gamma\ V_v \tag{6.8}$$

où :

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \omega.\ \text{grad} \tag{6.9}$$

est la dérivée par rapport au temps le long du mouvement barycentrique.

7. **Courant total et courant de conduction.**

En utilisant (6.2), on voit que la densité de courant total se décompose aisément en une densité de courant de convection liée au mouvement bary-

centrique et une densité de courant de conduction **i** liée à la diffusion des corpuscules chargés. On a, en effet :

$$\mathbf{J} = \Sigma_\gamma z_\gamma \rho_\gamma \omega_\gamma = (\Sigma_\gamma z_\gamma \rho_\gamma)\,\omega + \Sigma_\gamma z_\gamma \rho_\gamma \Delta_\gamma = z\rho\omega + \mathbf{i} \qquad (7.1)$$

8. **Bilan de l'énergie cinétique macroscopique.**

La force pondéromotrice par unité de volume étant donnée par (4.7), l'équation de la dynamique du fluide continu s'écrit :

$$\rho \frac{d\omega}{dt} = \rho z \mathbf{E} + \mathrm{Grad}\, \mathbf{E}.\mathbf{P} - \mathrm{grad}\, p \qquad (8.1)$$

Le bilan de l'énergie cinétique macroscopique $l_v = \frac{1}{2}\rho\omega^2$ s'obtient par multiplication scalaire par ω des deux membres de (8.1). On obtient ainsi, en utilisant (6.4) :

$$\frac{\partial l_v}{\partial t} + \mathrm{div}\, l_v \omega = \rho z \mathbf{E}.\omega + \omega.\, \mathrm{Grad}\, \mathbf{E}.\mathbf{P} - \omega.\, \mathrm{grad}\, p \qquad (8.2)$$

L'avant-dernier terme de cette expression se transforme comme suit :

$$\omega.\, \mathrm{Grad}\, \mathbf{E}.\mathbf{P} = \mathrm{div}(\mathbf{P}.\mathbf{E})\,\omega - \mathbf{E}.\, \mathrm{Div}\, \omega \mathbf{P} \qquad (8.3)$$

avec :

$$(\mathrm{Div}\, \omega \mathbf{P})_i = \mathrm{div}\, \omega P_i = \Sigma_j \frac{\partial}{\partial x_j} \omega_j P_i \qquad (8.4)$$

En utilisant le bilan massique (6.4), on montre facilement que toute grandeur θ rapportée à l'unité de masse et définie à partir de la densité correspondante θ_v par la relation $\theta = \dfrac{\theta_v}{\rho}$, jouit de la propriété :

$$\rho \frac{d\theta}{dt} = \frac{\partial \theta_v}{\partial t} + \mathrm{div}\, \omega \theta_v \qquad (8.5)$$

Ainsi, pour la polarisation projetée par unité de masse $p_i = P_i/\rho$, on a la relation :

$$\rho \frac{dp_i}{dt} = \frac{\partial P_i}{\partial t} + \mathrm{div}\, \omega P_i \qquad (i = 1, 2, 3) \qquad (8.6)$$

et donc, vectoriellement :

$$\rho \frac{d\mathbf{p}}{dt} = \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} + \mathrm{Div}\, \omega \mathbf{P} \qquad (8.7)$$

Portons (8.3) dans (8.2) en tenant compte de (8.7) et remplaçons dans l'expression obtenue le terme $\mathbf{E}\dfrac{\partial \mathbf{P}}{\partial t}$ par sa valeur tirée de (3.3) en donnant à **J** la forme (7.1) ; il vient :

$$\frac{\partial}{\partial t}\left\{ l_v + \frac{1}{8\pi}(\mathbf{E}^2 + \mathbf{H}^2) \right\} = -\mathrm{div}\left\{ l_v\omega + \frac{c}{4\pi}[\mathbf{E}\times\mathbf{H}] - (\mathbf{P}.\mathbf{E})\,\omega \right\} - \rho\, \mathbf{E}.\frac{d\mathbf{p}}{dt} - \mathbf{E}.\mathbf{i} - \omega.\mathrm{grad}\, p \qquad (8.8)$$

9. **Définition et bilan de l'énergie interne par unité de volume.**

L'expression (8.8) peut être considérée comme le bilan local (5.1) du terme énergétique $\left\{ l_v + \dfrac{1}{8\pi}(\mathbf{E}^2 + \mathbf{H}^2) \right\}$. Ce terme énergétique n'est pas conservatif puisque, en plus d'une divergence, son bilan fait apparaître le terme source :

$$-\rho\mathbf{E}.\frac{d\mathbf{p}}{dt} - \mathbf{E}.\mathbf{i} - \omega.\, \mathrm{grad}\, p \qquad (9.1)$$

Nous appellerons *densité d'énergie interne* e_v la quantité qu'il faut ajouter à $l_v + \dfrac{1}{8\pi}(\mathbf{E}^2 + \mathbf{H}^2)$ pour obtenir une *densité d'énergie totale* :

$$u_v = e_v + l_v + \frac{1}{8\pi}(\mathbf{E}^2 + \mathbf{H}^2) \qquad (9.2)$$

qui soit une grandeur conservative, c'est-à-dire une grandeur dont le bilan ait la forme (5.2) en accord avec le principe de la conservation de l'énergie. Le terme source relatif à u_v devant être nul, il est clair que la source d'énergie interne devra être égale et de signe contraire à (9.1). Quant au flux associé à l'énergie interne, il contiendra, comme d'habitude (*), le flux de convection $e_v\omega$, le flux calorifique **W** et le flux $p\omega$ lié au travail mécanique de la pression. Le flux calorifique **W** est relatif à la matière entraînée dans son mouvement barycentrique, c'est-à-dire que si $\dfrac{dq}{dt}$ représente la chaleur reçue par unité de temps, par l'unité de masse entraînée dans son mouvement, **W** est tel que l'on ait (**) :

$$\rho \frac{dq}{dt} = -\mathrm{div}\, \mathbf{W} \qquad (9.3)$$

Le bilan de l'énergie interne s'écrira donc :

$$\frac{\partial e_v}{\partial t} = -\mathrm{div}\,(e_v\omega + \mathbf{W} + p\omega) + \rho\mathbf{E}.\frac{d\mathbf{p}}{dt} + \mathbf{E}.\mathbf{i} + \omega.\, \mathrm{grad}\, p \qquad (9.4)$$

Avant d'aller plus loin, il est bon de remarquer qu'il serait faux d'interpréter dans (9.2) le terme $\dfrac{1}{8\pi}(\mathbf{E}^2 + \mathbf{H}^2)$ comme représentant la seule contribution de champ électromagnétique à l'énergie totale de l'unité de volume. Nous verrons plus loin que la densité d'énergie interne e_v dépend aussi du champ chaque fois que le milieu est polarisable. En appliquant à la densité d'énergie interne e_v la rela-

(*) Cf. I. PRIGOGINE [1], form. (8.30).

(**) Pour une discussion plus approfondie de la notion de flux calorifique relatif à la matière, cf. R. DEFAY [8], paragraphes 11 et 12.

tion générale (8.5) et en utilisant (9.3), on écrira encore (9.4) sous la forme :

$$\frac{de}{dt} = \frac{dq}{dt} - p\,\frac{dv}{dt} + \mathbf{E}.\frac{d\mathbf{p}}{dt} + \frac{\mathbf{E}.\mathbf{i}}{\rho} \qquad (9.5)$$

où e est l'énergie interne par unité de masse et v le volume spécifique. Cette formule, généralisant celle de Smith-White, donne la variation de l'énergie interne par unité de masse en suivant le mouvement barycentrique.

10. Entropie et énergie libre d'un constituant unique.

Considérons d'abord le cas d'un fluide sans viscosité de température uniforme et formé d'un seul constituant. Sa polarisation a été supposée en équilibre statistique avec le champ. Les transformations d'un tel fluide sont réversibles et l'accroissement temporel de l'entropie par unité de masse en suivant le mouvement, est :

$$\frac{ds}{dt} = \frac{1}{\mathrm{T}}\,\frac{dq}{dt} \qquad (10.1)$$

De plus, le courant de conduction électrique $\mathbf{i}$ est nul, comme le montre (7.1). La formule (9.5) donnera alors :

$$\frac{de}{dt} = \mathrm{T}\,\frac{ds}{dt} - p\,\frac{dv}{dt} + \mathbf{E}.\,\frac{d\mathbf{p}}{dt} \qquad (10.2)$$

Introduisons *la densité d'énergie libre* définie par :

$$f_v = e_v - \mathrm{T}s_v \qquad (10.3)$$

et l'*énergie libre par unité de masse* :

$$f = e - \mathrm{T}s = \frac{f_v}{\rho} \qquad (10.4)$$

Avec (10.4), (10.2) s'écrit :

$$\frac{df}{dt} = -s\,\frac{d\mathrm{T}}{dt} - p\,\frac{dv}{dt} + \mathbf{E}.\,\frac{d\mathbf{p}}{dt} \qquad (10.5)$$

Quant à la variation temporelle de la densité d'énergie libre f_v en suivant le mouvement de la matière, elle se calcule aisément à partir de cette formule ; on aura, en remplaçant v par $\frac{1}{\rho}$ et $\mathbf{p}$ par $\frac{\mathbf{P}}{\rho}$:

$$\frac{df_v}{dt} = -s_v\,\frac{d\mathrm{T}}{dt} + \mathbf{E}.\,\frac{d\mathbf{P}}{dt} + (f - \mathbf{E}.\mathbf{p} + pv)\,\frac{d\rho}{dt} \qquad (10.6)$$

La densité de l'énergie libre devant être une fonction de l'état de l'élément de volume, la relation (10.6) conduit à admettre que cette fonction est de la forme :

$$f_v = f_v\,(\mathrm{T}, \mathbf{P}, \rho) \qquad (10.7)$$

et a pour dérivées partielles :

$$\left(\frac{\partial f_v}{\partial \mathrm{T}}\right)_{\mathbf{P}\rho} = -s_v,\quad \left(\frac{\partial f_v}{\partial \mathbf{P}}\right)_{\mathrm{T}\rho} = \mathbf{E},\quad \left(\frac{\partial f_v}{\partial \rho}\right)_{\mathrm{T}\mathbf{P}} = f - \mathbf{E}.\mathbf{p} + pv \qquad (10.8)$$

Nous admettrons que les formules (10.7) et (10.8) qui lient la densité d'énergie libre dans un élément de volume à l'état de la matière au même endroit sont encore valables lorsque le système est le siège de transformations irréversibles dues à la présence d'un gradient de température ou à la viscosité. Par contre, la polarisation sera toujours ici traitée comme un phénomène réversible car, pour tenir compte d'une irréversibilité de polarisation, il serait nécessaire d'introduire des variables supplémentaires décrivant les orientations possibles des dipôles. Ce problème a été étudié récemment par deux d'entre nous (*). Nous n'écrivons pas le bilan entropique résultant de (10.6). Ce bilan sera écrit directement dans le cas des systèmes à plusieurs constituants.

11. Entropie, énergie libre et potentiels chimiques dans un système à plusieurs constituants.

Passons ensuite au cas d'un fluide formé de plusieurs constituants. La densité de l'énergie libre f_v dépendra maintenant, en outre, de la composition chimique de l'élément de volume et la forme (10.7) devra être remplacée par une forme plus générale :

$$f_v = f_v\,(\mathrm{T}, \mathbf{P}, \rho_1 \ldots \rho_c) \qquad (11.1)$$

Lorsque les constituants se meuvent de conserve, le fluide se comporte comme un fluide unique et doit obéir à la loi (10.6). Si, de plus, les concentrations $\rho_1 \ldots \rho_c$ demeurent toutes constantes, la densité ρ reste aussi constante. Il en résulte que les dérivées partielles de (11.1) par rapport à T et à P seront encore comme en (10.8) :

$$\left(\frac{\partial f_v}{\partial \mathrm{T}}\right)_{\mathbf{P}\,\rho_1\ldots\rho_c} = -s_v,\qquad \left(\frac{\partial f_v}{\partial \mathbf{P}}\right)_{\mathrm{T}\,\rho_1\ldots\rho_c} = \mathbf{E} \qquad (11.2)$$

Pour les autres dérivées partielles de (11.1), nous poserons :

$$\left(\frac{\partial f_v}{\partial \rho_\gamma}\right)_{\mathrm{T}\mathbf{P}} = \mu_\gamma \qquad (11.3)$$

et appellerons μ_γ le *potentiel chimique* du constituant γ. La formule (11.3) n'est pas une hypothèse, mais une définition. Nous justifierons ultérieurement cette appellation, en étudiant les propriétés de cette grandeur. Ce potentiel chimique est ici évidemment rapporté à l'unité de masse du constituant considéré et non à la mole.

Il résulte immédiatement de (11.1), (11.2) et (11.3) que l'on a :

$$\frac{df_v}{dt} = -s_v\,\frac{d\mathrm{T}}{dt} + \mathbf{E}.\,\frac{d\mathbf{P}}{dt} + \Sigma_\gamma\,\mu_\gamma\,\frac{d\rho_\gamma}{dt} \qquad (11.4)$$

ce qui nous donne la variation temporelle de la densité de l'énergie libre en suivant le mouvement

(*) I. Prigogine et P. Mazur [21].

barycentrique. Dans le cas particulier où les constituants se meuvent de conserve, cette équation doit s'identifier à l'équation (10.6). Or, dans ce cas, les titres massiques :

$$N_\gamma = \frac{\rho_\gamma}{\rho} \tag{11.5}$$

demeurent constants le long du mouvement et l'on a :

$$\frac{d\rho_\gamma}{dt} = N_\gamma \frac{d\rho}{dt} \tag{11.6}$$

la formule (11.4) s'écrit alors :

$$\frac{df_v}{dt} = -s_v \frac{dT}{dt} + \mathbf{E} \cdot \frac{d\mathbf{P}}{dt} + (\Sigma_\gamma N_\gamma \mu_\gamma) \frac{d\rho}{dt} \tag{11.7}$$

et son identification avec (10.6) donne :

$$\Sigma_\gamma N_\gamma \mu_\gamma = f + pv - \mathbf{E}.\mathbf{p} \tag{11.8}$$

On voit que la fonction :

$$\Phi = f + pv - \mathbf{E}.\mathbf{p} \tag{11.9}$$

joue dans les systèmes polarisés le même rôle que l'énergie libre de Gibbs $g = f + pv$ dans les systèmes non polarisé.

Remarquons encore que dès que l'on admet l'existence de la fonction (11.1) et de ses dérivées (11.2) et (11.3), on peut écrire pour une modification quelconque des variables T, **P**, $\rho_1 \ldots \rho_c$:

$$\delta f_v = -s_v \, \delta T + \mathbf{E}.\delta \mathbf{P} + \Sigma_\gamma \mu_\gamma \delta \rho_\gamma \tag{11.10}$$

En multipliant (11.8) par ρ, on a encore :

$$\Sigma_\gamma \rho_\gamma \mu_\gamma = f_v + p - \mathbf{E}.\mathbf{P} \tag{11.11}$$

La différentielle totale de cette expression, rapprochée de (11.10), donne immédiatement la relation :

$$\delta p - s_v \, \delta T - \mathbf{P}.\delta \mathbf{E} - \Sigma_\gamma \rho_\gamma \delta \mu_\gamma = 0 \tag{11.12}$$

qui généralise l'équation de Gibbs-Duhem.

12. Bilan de l'entropie.

En remplaçant dans (11.4), f_v par sa valeur (10.3), on obtient :

$$\frac{ds_v}{dt} = \frac{1}{T}\frac{de_v}{dt} - \frac{\mathbf{E}}{T} \cdot \frac{d\mathbf{P}}{dt} - \Sigma_\gamma \frac{\mu_\gamma}{T} \frac{d\rho_\gamma}{dt} \tag{12.1}$$

En utilisant les définitions $s_v = s\rho$, $e_v = e\rho$, $\mathbf{P} = \mathbf{p}\rho$, on en tire l'équation analogue ci-dessous entre les grandeurs rapportées à l'unité de masse :

$$\rho \frac{ds}{dt} = \frac{\rho}{T}\frac{de}{dt} - \frac{\rho}{T}\mathbf{E}.\frac{d\mathbf{p}}{dt} + \frac{e - Ts - \mathbf{E}.\mathbf{p}}{T}\frac{d\rho}{dt} - \Sigma_\gamma \frac{\mu_\gamma}{T}\frac{d\rho_\gamma}{dt} \tag{12.2}$$

Dans cette expression, remplaçons ρ_γ par $N_\gamma \rho$, $\frac{de}{dt}$ par sa valeur (9.5) en remarquant que $v = \frac{1}{\rho}$ et que **i** est donné par (7.1), et tenons compte de (11.8). Il vient :

$$\rho \frac{ds}{dt} = \frac{\rho}{T}\frac{dq}{dt} - \rho\, \Sigma_\gamma \frac{\mu_\gamma}{T}\frac{dN_\gamma}{dt} + \frac{1}{T}\mathbf{E}.\Sigma_\gamma z_\gamma \rho_\gamma \Delta_\gamma \tag{12.3}$$

Appliquons au premier membre la transformation (8.5), utilisons (9.3) et (6.8), on obtient :

$$\frac{\partial s_v}{\partial t} = -\operatorname{div}\left(s_v\, \omega + \frac{\mathbf{W}}{T} - \Sigma_\gamma \frac{\mu_\gamma}{T}\rho_\gamma\, \Delta_\gamma\right) + \mathbf{W} \operatorname{grad} \frac{1}{T} + \Sigma_\gamma \frac{1}{T}\left(z_\gamma \mathbf{E} - T \operatorname{grad}\frac{\mu_\gamma}{T}\right)\rho_\gamma\, \Delta_\gamma - \frac{\Sigma_\gamma \nu_\gamma M_\gamma \mu_\gamma}{T}\mathbf{V}_v \tag{12.4}$$

Ce bilan a la forme générale (5.1). On voit que la source d'entropie se compose des trois termes suivants :

1) le terme $\mathbf{W}.\operatorname{grad}\frac{1}{T}$ lié à l'écoulement de la chaleur (cf. Defay [8]) ;

2) le terme $\Sigma_\gamma \frac{1}{T}\left(z_\gamma \mathbf{E} - T \operatorname{grad}\frac{\mu_\gamma}{T}\right)\rho_\gamma\, \Delta_\gamma$ lié à la diffusion ;

3) le terme $-\frac{1}{T}(\Sigma_\gamma \nu_\gamma \mathbf{M}_\gamma \mu_\gamma)\mathbf{V}_v$ lié à la réaction chimique et qui a la forme de De Donder $\frac{A\mathbf{V}_v}{T}$ où

$$A = -\Sigma_\gamma \nu_\gamma M_\gamma \mu_\gamma \tag{12.5}$$

est l'affinité de la réaction.

13. Systèmes de température uniforme en équilibre mécanique et sans réaction chimique.

A l'équilibre mécanique, on a, conformément à (8.1) :

$$\rho\, z\, \mathbf{E} + \operatorname{Grad} \mathbf{E}.\mathbf{P} - \operatorname{grad} p = 0 \tag{13.1}$$

L'uniformité de la température et l'absence de réaction chimique suppriment la première et la dernière source d'entropie. La source d'entropie se réduit au terme de diffusion :

$$\sigma = \Sigma_\gamma \frac{1}{T}(z_\gamma \mathbf{E} - \operatorname{grad} \mu_\gamma)\, \rho_\gamma\, \Delta_\gamma \tag{13.2}$$

On voit que la parenthèse (z_γ **E** — grad μ_γ) joue ici le rôle d'affinité de diffusion (*). Introduisons la notation :

$$A_\gamma^d = z_\gamma \mathbf{E} - \operatorname{grad} \mu_\gamma \tag{13.3}$$

(*) Cf. R. Defay [9]; I. Prigogine [1], p. 100.

Si toutes les affinités de diffusion sont nulles, c'est-à-dire si l'on a :

$$A_1^d = A_2^d = \ldots\ldots = A_c^d = 0 \qquad (13.4)$$

la source d'entropie (13.2) est nulle, ce qui indique que la diffusion est arrêtée. On a donc alors :

$$\Delta_1 = \Delta_2 = \ldots\ldots = \Delta_c = 0 \qquad (13.5)$$

De plus, les égalités (13.4) entraînent l'équilibre mécanique du système. En effet, on a alors :

$$\Sigma_\gamma \rho_\gamma A_\gamma^d = \Sigma_\gamma \rho_\gamma z_\gamma \mathbf{E} - \Sigma_\gamma \rho_\gamma \operatorname{grad} \mu_\gamma = 0 \qquad (13.6)$$

Or, (11.12) donne :

$$\Sigma_\gamma \rho_\gamma \operatorname{grad} \mu_\gamma = \operatorname{grad} p - s_v \operatorname{grad} T - \operatorname{Grad} \mathbf{E}.\mathbf{P} \qquad (13.7)$$

A température uniforme, (13.7) porté dans (13.6) donne (13.1), ce qui montre que l'équilibre mécanique est satisfait quand s'annulent les affinités de diffusion.

Comme dans la thermodynamique habituelle de la diffusion (*), on montrerait que réciproquement l'équilibre véritable de diffusion (13.5) dans un système de température uniforme, où la condition d'équilibre mécanique (13.1) est satisfaite, entraîne l'annulation des affinités de diffusion.

Les conditions d'équilibre mécanique et de diffusion (13.4) :

$$A_\gamma^d = z_\gamma \mathbf{E} - \operatorname{grad} \mu_\gamma = 0 \qquad (13.8)$$

ont une signification physique fort simple : la force électrique $z_\gamma \mathbf{E}$ qui agit sur l'unité de masse du constituant γ est à ce moment exactement contrebalancée par la tendance à diffuser due à la non-uniformité physico-chimique du fluide, non-uniformité caractérisée par l'existence d'un gradient du potentiel chimique.

En tenant compte de (2.12) et en appelant *potentiel électrochimique du constituant* γ, la grandeur :

$$\tilde{\mu}_\gamma = \mu_\gamma + z_\gamma \varphi \qquad (13.9)$$

l'affinité de diffusion (13.3) s'écrit encore (cf. 2.12) :

$$A_\gamma^d = -\operatorname{grad} \tilde{\mu}_\gamma - \frac{z_\gamma}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \qquad (13.10)$$

Ce n'est que lorsque la variation dans le temps du potentiel vecteur **A** est négligeable, c'est-à-dire lorsque le champ électrique se comporte comme un champ électrostatique (alors $\mathbf{E} = -\operatorname{grad} \varphi$), que l'on peut écrire :

$$A_\gamma^d = -\operatorname{grad} \tilde{\mu}_\gamma \qquad (13.11)$$

De toute manière, l'*équilibre mécanique et de diffusion est conditionné par l'uniformité dans tout le système de chacun des potentiels électrochimiques* $\tilde{\mu}_\gamma$. Ceci justifie, pour ces systèmes, la primauté donnée à cette grandeur par BRÖNSTED et GUGGENHEIM (*). Mais il est utile de remarquer que les potentiels électrochimiques ne sont pas les grandeurs qui jouent le rôle primordial dans les cas plus généraux.

(*) Cf. I. PRIGOGINE [1].

14. Influence du champ sur le potentiel chimique.

L'intégration, à T, $\rho_1 \ldots \rho_c$ constants, de la seconde formule (11.2) donne immédiatement :

$$f_v(\mathrm{T}, \mathbf{P}, \rho_1 \ldots \rho_c) = f_v(\mathrm{T}, o, \rho_1 \ldots \rho_c) + \int_0^{\mathbf{P}} \mathbf{E}.d\mathbf{P} \qquad (14.1)$$

ou plus brièvement, en tenant compte de (2.10) :

$$f_v = f_v^\circ + \frac{1}{2} \mathbf{P}.\mathbf{E} \qquad (14.2)$$

En effectuant la dérivée (11.3), on a :

$$\mu_\gamma = \mu_\gamma^\circ - \frac{\mathbf{E}^2}{8\pi} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho_\gamma} \right)_\mathrm{T} \qquad (14.3)$$

où :

$$\mu_\gamma^\circ = \mu_\gamma(\mathrm{T}, o, \rho_1 \ldots \rho_c) \qquad (14.4)$$

est le potentiel chimique en l'absence de champ à même température et mêmes concentrations.

GUGGENHEIM (**) avait déjà établi la formule (13.3) dans le cas d'un constituant non chargé (diélectrique uniforme entre les plaques d'un condensateur). La méthode utilisée ici donne à cette formule un caractère beaucoup plus général ; elle est notamment applicable au potentiel chimique d'un ion dans une solution.

En portant (14.3) dans (13.9), on a l'expression suivante du *potentiel électrochimique* :

$$\tilde{\mu}_\gamma = \mu_\gamma^\circ - \frac{\mathbf{E}^2}{8\pi} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho_\gamma} \right)_\mathrm{T} + z_\gamma \varphi \qquad (14.5)$$

Considérons, par exemple, une solution conductrice dans un système électrochimique en équilibre. Au « cœur » de la solution, c'est-à-dire à une distance suffisante des interfaces, le champ est nul et donc aussi la charge de chaque élément de volume. Le potentiel chimique (14.3) se réduit à son premier terme et est donc *indépendant des grandeurs électriques*. Quant au potentiel électrochimique (14.5), il se réduit alors à :

$$\tilde{\mu}'_\gamma = \mu_\gamma^{\circ\prime} + z_\gamma \varphi' \qquad (14.6)$$

où les indices « prime » rappellent que l'on est au cœur de la phase.

Le cœur de la phase est, d'autre part, en équilibre avec tout point de la couche diffuse qui se forme à

(*) E. A. GUGGENHEIM [10, 11].
(**) E. A. GUGGENHEIM [11].

proximité de chaque interface. L'uniformité du potentiel électrochimique donne alors :

$$\mu_\gamma^{\circ} - \frac{\mathbf{E}^2}{8\pi}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho_\gamma}\right)_T + z_\gamma \varphi = \mu_\gamma^{\circ\prime} + z_\gamma \varphi' \qquad (14.7)$$

où les grandeurs sans indice « prime » sont celles qui existent au point considéré dans la couche.

Pour étudier le comportement des ions, il est utile de traduire le potentiel chimique par unité de masse μ_γ en potentiel chimique $\dot{\mu}_\gamma$ par mole. On a évidemment :

$$\dot{\mu}_\gamma = M_\gamma \mu_\gamma \qquad C_\gamma = \dot{\rho}_\gamma = \frac{\rho_\gamma}{M_\gamma} \qquad (14.8)$$

et :

$$z_\gamma M_\gamma = \dot{z}_\gamma \mathcal{F} \qquad (14.9)$$

où $\dot{z}_\gamma$ est la charge élémentaire de l'ion et $\mathcal{F}$ le faraday.

Le potentiel électrochimique molaire s'écrit donc :

$$\dot{\tilde{\mu}}_\gamma = \dot{\mu}_\gamma^{\circ} - \frac{\mathbf{E}^2}{8\pi}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial C_\gamma}\right)_T + \dot{z}_\gamma \mathcal{F} \varphi \qquad (14.10)$$

En écrivant la formule (14.7) de la même manière pour deux ions γ et β de même charge élémentaire $\dot{z}_\gamma = \dot{z}_\beta$, on voit aisément que celui des deux ions qui est *le plus polarisable se concentrera davantage dans la couche.* En effet, l'ion le plus polarisable sera celui dont la présence augmente le plus la constante diélectrique ε ; ce sera donc celui pour lequel le second terme de (14.10) sera le plus grand en valeur absolue. Pour compenser l'effet de ce terme négatif, il faut que le terme $\dot{\mu}_\gamma^{\circ}$ augmente davantage pour l'ion le plus polarisable ; cela montre qu'il doit se concentrer dans la couche. Ceci pourrait expliquer que des ions de même valence, mais de nature différente ont des effets différents sur la coagulation des colloïdes.

D'une façon générale, on peut dire que l'expression (14.10) du potentiel électrochimique montre que *les constituants qui élèvent la constante diélectrique ont tendance à se concentrer dans les régions où le champ électrique est intense et donc dans les couches interfaciales.*

Butler (*) avait déjà attiré l'attention sur ce fait, dont les mesures électrocapillaires de Frumkin (**) montraient l'existence.

Signalons enfin pour nous raccorder à l'électrochimie classique que si l'on écrit l'égalité du potentiel électrochimique (14.10) d'un constituant dans deux phases voisines, prime et seconde, on a, à cause de l'absence de champ au cœur des phases :

$$\dot{\mu}_\gamma^{\circ\prime} + \dot{z}_\gamma \mathcal{F} \varphi' = \dot{\mu}_\gamma^{\circ\prime\prime} + \dot{z}_\gamma \mathcal{F} \varphi'' \qquad (14.11)$$

ce qui donne l'expression de la *tension Galvani* :

$$\varphi' - \varphi'' = -\frac{\dot{\mu}_\gamma^{\circ\prime} - \dot{\mu}_\gamma^{\circ\prime\prime}}{\dot{z}_\gamma \mathcal{F}} \qquad (14.12)$$

où n'apparaissent que les potentiels chimiques dans des phases neutres et sans champ.

15. Comparaison des définitions locales et des définitions globales.

Considérons d'abord un système sans champ électrique, par exemple une phase homogène de volume V. La densité d'énergie libre est une fonction de la température et des concentrations :

$$f_V = f_V(T, \rho_1 \ldots \rho_c) = f_V\left(T, \frac{m_1}{V} \ldots \frac{m_c}{V}\right) \qquad (15.1)$$

où m_γ est la masse du constituant γ présente dans le volume V. L'énergie libre totale est $F = V f_V$ et la définition globale du potentiel chimique est :

$$\mu_\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial m_\gamma}\right)_{TV} = V\left(\frac{\partial f_V}{\partial m_\gamma}\right)_{TV} = V\left(\frac{\partial f_V}{\partial \rho_\gamma}\right)_T \frac{1}{V} = \left(\frac{\partial f_V}{\partial \rho_\gamma}\right)_T \qquad (15.2)$$

On voit l'équivalence de la définition globale avec la définition locale donnée par la dernière forme. Notre définition locale (11.3) est la généralisation toute naturelle de (15.2). Elle se confond avec (15.2) lorsque le champ est nul.

D'autre part, la définition globale classique d'un potentiel électrochimique est, dans un système en équilibre :

$$\tilde{\mu}_\gamma = \left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial m_\gamma}\right)_{TV} \qquad (15.3)$$

où $\tilde{F}$ est l'énergie libre électrochimique du système global, c'est-à-dire d'un système qui englobe toutes les charges agissantes (*).

Montrons (**) que la grandeur définie localement par (13.9) est bien la même que celle définie globalement par (15.3) chaque fois que la définition globale est possible.

Pour cela, partons de la définition (11.3) et appliquons la relation (11.10) au cas particulier d'un système immobile, tel que la vitesse barycentrique de chaque élément de volume soit donc nulle. Cette

(*) J. A. V. Butler [12].

(**) A. Frumkin [13], voyez aussi à ce sujet, E. Lange et F. O. Koenig [14], D. C. Grahame [15], J. Th. G. Overbeek et E. L. Mackor [16], E. L. Mackor [17].

(*) La nécessité d'englober dans le système toutes les charges agissantes a été soulignée par R. Piontelli [18] et R. Defay [19].

(**) R. Defay et P. Mazur [20].

condition entraîne la constance du volume V. En utilisant (10.3), écrivons (11.10) sous la forme :

$$de_V = T ds_V + \mathbf{E}.d\mathbf{P} + \Sigma_\gamma \mu_\gamma d\rho_\gamma \qquad (15.4)$$

où nous avons utilisé le symbole d au lieu du symbole δ pour éviter toute confusion avec le symbole δV qui représente l'élément de volume. L'accroissement d'énergie interne du système global sera, à V constant :

$$\int_V de_V \, \delta V = \int_V T ds_V \, \delta V + \int_V \mathbf{E}.d\mathbf{P} \, \delta V + \int_V \Sigma_\gamma \mu_\gamma d\rho_\gamma \, \delta V \qquad (15.5)$$

En l'absence de champ magnétique et de mouvement, la densité d'énergie totale (9.2) se réduit à :

$$u_V = e_V + \frac{\mathbf{E}^2}{8\pi} \qquad (15.6)$$

Considérons un système qui englobe toutes les charges agissantes, celles-ci et toute la matière du système se trouvant contenues dans le volume donné V. A l'extérieur du système, il n'y a que le vide et le champ engendré par les charges du système. Appelons *énergie électrochimique* U du système, la grandeur

$$U = \int_V e_V \, \delta V + \frac{1}{8\pi} \int_\infty \mathbf{E}^2 \, \delta V \qquad (15.7)$$

où la seconde intégrale est étendue à tout l'espace. Donnons à cette énergie une autre forme où les intégrales ne s'étendent qu'au volume V. Pour cela, il suffit d'appliquer le théorème classique d'électrostatique (*) :

$$\int_V \frac{1}{2} q\varphi \, \delta V = \frac{1}{8\pi} \int_\infty \mathbf{E}.\mathbf{D} \, \delta V = \frac{1}{8\pi} \int_\infty \mathbf{E}^2 \, \delta V + \frac{1}{2} \int_V \mathbf{E}.\mathbf{P} \, \delta V \qquad (15.8)$$

où la dernière intégrale a pu être limitée au volume V parce qu'il n'y a pas de polarisation dans le vide. Dans cette formule :

$$q = \Sigma_\gamma z_\gamma \rho_\gamma \qquad (15.9)$$

représente la densité de charge. Grâce à (15.8), l'énergie électrochimique (15.7) s'écrit encore :

$$U = \int_V e_V \, \delta V + \frac{1}{2} \int_V q\rho \, \delta V - \frac{1}{2} \int_V \mathbf{E}.\mathbf{P} \, \delta V \qquad (15.10)$$

et l'on a, à V constant :

$$(dU)_V = \int_V de_V \, \delta V + \frac{1}{2} \int_V (q\, d\varphi + \varphi dq) \, \delta V - \frac{1}{2} \int_V (\mathbf{E}.d\mathbf{P} + \mathbf{P}.d\mathbf{E}) \, \delta V \qquad (15.11)$$

On démontre en électrostatique (*) les deux relations suivantes, analogues à (15.8) et valables pour les systèmes immobiles :

$$\frac{1}{2} \int_V q \, d\varphi \, \delta V = \frac{1}{8\pi} \int_\infty \mathbf{D}.d\mathbf{E} \, \delta V \qquad (15.12)$$

$$\frac{1}{2} \int_V \varphi \, dq \, \delta V = \frac{1}{8\pi} \int_\infty \mathbf{E}.d\mathbf{D} \, \delta V \qquad (15.13)$$

La combinaison de ces deux relations avec (2.6) donne :

$$\frac{1}{2} \int_V (q d\varphi - \varphi dq) \, \delta V = \frac{1}{2} \int_V (\mathbf{P}.d\mathbf{E} - \mathbf{E}.d\mathbf{P}) \, \delta V \qquad (15.14)$$

où l'intégrale a pu être limitée au volume V à cause de l'absence de polarisation dans le vide. Dans (15.11), remplaçons la première intégrale par sa valeur (15.5) et tenons compte de (15.14) ; il vient

$$(dU)_V = \int_V T \, ds_V \, \delta V + \int_V \Sigma_\gamma \mu_\gamma d\rho_\gamma \, \delta V + \int_V \varphi \, dq \, \delta V \qquad (15.15)$$

ou encore en utilisant (15.9) et puis (13.9) :

$$(dU)_V = \int_V T \, ds_V \, \delta V + \int_V \Sigma_\gamma (\mu_\gamma + z_\gamma \varphi) \, d\rho_\gamma \, \delta V \qquad (15.16)$$

$$= \int_V T \, ds_V \, \delta V + \int_V \Sigma_\gamma \tilde{\mu}_\gamma \, d\rho_\gamma \, \delta V \qquad (15.17)$$

Appliquons cette formule au cas d'un système en équilibre. Alors T et les $\tilde{\mu}_\gamma$ sont uniformes et sortent des intégrales. Il vient :

$$(dU)_V = T dS + \Sigma_\gamma \tilde{\mu}_\gamma \, dm_\gamma \qquad (15.18)$$

Si nous introduisons l'énergie libre électrochimique :

$$\tilde{F} = U - TS \qquad (15.19)$$

nous avons :

$$(d\tilde{F})_V = - S \, dT + \Sigma_\gamma \tilde{\mu}_\gamma \, dm_\gamma . \qquad (15.20)$$

Ce qui montre que le potentiel chimique que nous avons défini localement est identique à celui défini globalement par (15.3).

La démonstration ci-dessus montre d'autre part à quel point il faut particulariser le système pour rendre applicable le mode global de définition (**).

Remarquons encore qu'il est parfois intéressant de considérer la fonction :

$$\tilde{f}_V = f_V + \frac{\mathbf{E}^2}{8\pi} = u_V - Ts_V \qquad (15.21)$$

(*) Cf. Th. De Donder [2], p. 88.

(*) M. Jouguet [3], t. I, chap. V.

(**) Ce sujet est traité avec plus de détails dans la note citée de R. Defay et P. Mazur [20].

qui peut être appelée la *densité d'énergie libre électrochimique*.

L'énergie libre électrochimique globale $\widetilde{F}$ définie en (15.19) est l'intégrale de volume de cette densité $\widetilde{f_v}$ étendue à tout l'espace (cf. 15.7).

En tenant compte de (14.2), on voit que (15.21) s'écrit encore :

$$\widetilde{f_v} = f_v^o + \frac{1}{2} \mathbf{P}.\mathbf{E} + \frac{\mathbf{E}^2}{8\pi} = f_v^o + \frac{\mathbf{E}.\mathbf{D}}{8\pi} \qquad (15.22)$$

L'emploi de cette densité d'énergie libre électrochimique est commode lorsqu'on fait usage des variables locales T, $\rho_1 \ldots\ldots \rho_c$, **D**. On montre aisément que l'on a :

$$\mu_\gamma = \left(\frac{\partial \widetilde{f_v}}{\partial \rho_\gamma}\right)_{\mathbf{TD}} \qquad (15.23)$$

car cette dérivation, effectuée sur la dernière expression (15.22), donne (14.3).

En conclusion, les définitions locales ont une généralité beaucoup plus grande que les définitions globales. puisqu'elles permettent de traiter les systèmes non uniformes et les systèmes en mouvement. Ce seront donc des outils de travail, certainement féconds et sans doute indispensables.

Ce travail a été effectué sous les auspices du Centre de Physique Nucléaire de l'Université de Bruxelles dans le cadre d'une étude de l'influence des facteurs électriques sur la répartition de la matière à l'équilibre thermodynamique.

BIBLIOGRAPHIE

(1) PRIGOGINE I. — *Etude Thermodynamique des Phénomènes Irréversibles.* Thèse d'agrégation de l'Université de Bruxelles, Dunod, Paris et Desoer, Liége (1947).
(2) Th. DE DONDER. — *Théorie Mathématique de l'Electricité*, Gauthier Villars, Paris (1925).
(3) M. JOUGUET. — *Traité d'électricité théorique*, t. I, Gauthier Villars, Paris (1952).
(4) P. MAZUR et I. PRIGOGINE. — *Mem. Ac. Roy. Belg.* (1952).
(5) R. CADE. — *Proc. Phys. Soc.*, A **64**, 665 (1951), A **65**, 287 (1952).
(6) W. B. SMITH-WHITE. — *Proc. Phys. Soc.*, A **64**, 945 (1951).
(7) S. CHAPMAN et P. CAWLING. — *The mathematical Theory of Uniform Gases*, Cambridge University Press (1939).
(8) R. DEFAY. — *Bull. Ac. Roy. Belg.* (Cl. Sc.) (1938), 474.
(9) R. DEFAY. — *IIe Congrès Nat. des Sciences*, Bruxelles (1935), p. 317.
(10) E. A. GUGGENHEIM. — *J. Phys. Chem.* (1929), **33**, 842.
(11) E. A. GUGGENHEIM. — *Thermodynamics* North Holland Publ., Amsterdam (1949).
(12) J. A. BUTLER. — *Proc. Roy. Soc.* (1929), **122** A, 399 ; *Electrical Phenomena at Interfaces*, Methuen, London (1951), pp. 63-67.
(13) A. FRUMKIN. — *Ergebn. Exakt. Naturw.* (1928), **7**, 264.
(14) E. LANGE et F. O. KŒNIG. — *Handb. Experimental Physik XII* 2, Ak. Verlag, Leipzig (1933), pp. 262-454.
(15) D. C. GRAHAME. — *Chem. Rev.* (1947), **41**, 441.
(16) J. Th. G. OVERBEEK et E. L. MACKOR. — *C. R. IIIe Réunion du Comité International de Thermodynamique et de Cinétique électrochimique* (C.I.T.C.E.), à Berne (1951).
(17) E. L. MACKOR. — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* (1951), **70**, 663, 747.
(18) R. PIONTELLI. — *C. R. IIe Réunion C.I.T.C.E.* (1950), p. 344 ; *C. R. IIIe Réunion C.I.T.C.E.* (1951), 275 ; *Rend. Reale Istit. Lombardo* (1951), **74**, 8 mars, 12 avril ; *J. Chim. Phys.* (1952), **49**, C 53.
(19) R. DEFAY. — *J. Chim. Phys.* (1952), **49**, C 80.
(20) R. DEFAY et P. MAZUR. — *C. R. IVe Réunion C.I.T.C.E.* (1952).
(21) I. PRIGOGINE et P. MAZUR. — A paraître dans *Physica.*

ÉTUDE DE L'ÉQUILIBRE LIQUIDE-VAPEUR DU SYSTÈME THIAZOLE-EAU

par Jacques METZGER (*) et Josef DISTELDORF

Université de la Sarre, Sarrebruck
Laboratoire de Chimie Organique

Manuscrit reçu le 14-1-53

SOMMAIRE

En vue d'obtenir du thiazole anhydre par distillation fractionnée, les auteurs ont étudié l'équilibre liquide-vapeur du système binaire thiazole-eau dans des conditions isothermes (90,0°), puis isobares (750 mm Hg). Ils mettent en évidence l'existence d'un azéotrope positif dont la nature est discutée. La représentation du système par les équations de van Laar est établie avec une bonne concordance. L'évolution de l'azéotrope en fonction de la température est prévue.

I. INTRODUCTION

Dans le cadre d'une étude des bases de la série du thiazole, nous avons entrepris d'examiner le comportement physico-chimique des mélanges thiazole-eau. On sait en effet [1] que les thiazoles sont des composés hygroscopiques et, comme nous étudions ces bases dans des réactions nécessitant un milieu anhydre (organomagnésiens, organolithiens...), il nous a semblé intéressant d'en étudier quantitativement le comportement en présence d'eau.

D'un autre côté, nous trouvions dans une telle étude l'occasion de préciser par l'expérience nos connaissances des conditions d'équilibre liquide-vapeur des systèmes binaires. De telles recherches constituent en effet la base expérimentale de bien des problèmes que l'ingénieur du Génie Chimique a l'occasion de résoudre et c'est à ce titre également que nous avons voulu approfondir le travail que nous présentons.

II. PARTIE EXPÉRIMENTALE

Purification du thiazole.

Le thiazole a été préparé à partir d'amino-2 thiazole technique par une réaction de Sandmeyer-Gattermann [2]. Le produit obtenu (environ 500 gr.) a été agité en présence de cuivre (élimination des impuretés sulfurées) et séché sur carbonate de potassium. Il a été rectifié à l'aide d'une bonne colonne de fractionnement d'environ 18 plateaux théoriques (colonne selon Todd [3] modifiée selon [4]) sous une pression de 320 mm, avec un taux de reflux de 10/1. Le thiazole utilisé dans cette étude est passé à 90,0°-90,1°. Aussitôt distillé, il a été placé et conservé dans des ampoules scellées sous vide, jusqu'à son utilisation.

L'eau employée était de l'eau distillée ordinaire désaérée.

(*) Adresse actuelle : Faculté des Sciences de Marseille.

Détermination de la composition des mélanges thiazole-eau.

Nous avons établi la courbe reliant la composition des mélanges thiazole-eau à leur indice de réfraction mesuré au réfractomètre d'Abbe à la température de 25,0° ± 0,1°. Les résultats de cette détermination sont reproduits sur le graphique de la figure 1. A une variation de la fraction molaire de 1 % correspond une variation minimum de l'indice de 5 unités de la quatrième décimale : on peut donc estimer que la composition d'un mélange quelconque est déterminée par cette méthode à mieux que 0,2 % près.

Appareil de mesure de l'équilibre liquide-vapeur des mélanges thiazole-eau.

Nous avons utilisé un appareil du type décrit par Othmer [5]. La mesure de la température était effectuée au moyen d'un petit thermomètre d'Anschütz au 1/10e de degré, totalement plongé dans les vapeurs. En outre, la partie de l'appareil contenant les vapeurs en équilibre avec le liquide était isolée par une couche d'amiante et réchauffée extérieurement par un élément de chauffage électrique de faible puissance (30 watts environ) maintenu à une température légèrement inférieure à celle de l'expérience, de telle sorte que la quantité de vapeur condensée en une minute n'excède pas 5 gouttes. Une telle précaution nous a semblé indispensable pour éviter tout début de fractionnement dans la colonne de vapeur. L'appareil était mis à volonté en communication avec un manostat de précision [6] permettant de régler la pression à mieux que 0,3 mm de mercure près.

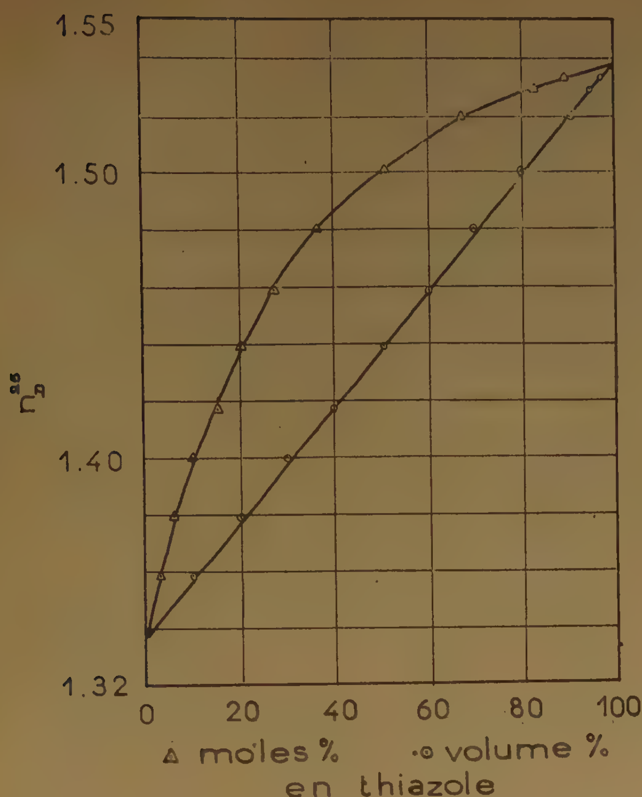


Fig. 1. — Variation de l'indice de réfraction n_D^{25} des mélanges thiazole-eau en fonction de leur composition.

Mode opératoire.

1°) *Mesure de l'équilibre à la température constante de* 90,0°.

Soixante cc du mélange thiazole-eau à étudier sont placés dans le ballon de l'appareil. On commence à chauffer en établissant une pression telle que les vapeurs se condensent à une température voisine de 90°, puis on règle le chauffage du ballon et de l'enveloppe pour que le débit de la condensation extérieure soit d'environ 15 gouttes/minute et celui du reflux de 5 gouttes/minute. On modifie ensuite progressivement la pression jusqu'à ce que la température d'équilibre atteigne exactement 90,0°. On attend environ une heure que l'équilibre soit établi et on prélève deux échantillons de 0,3-0,4 cc, l'un du ballon, l'autre du condensat extérieur des vapeurs, que l'on soumet à l'analyse réfractométrique en vue de déterminer leurs compositions respectives.

L'opération est renouvelée jusqu'à constance des résultats de l'analyse.

2°) *Mesure de l'équilibre sous la pression constante de 750 mm Hg.*

Le réglage dans ce cas consiste à établir la pression constante de 750 mm, puis à chauffer progressivement le ballon et l'enveloppe jusqu'à ce que l'ébullition se produise dans les conditions de débits de fonctionnement indiqués. La durée d'une expérience est du même ordre que précédemment.

Résultats expérimentaux.

1°) *Equilibre à la température constante de* 90,0°.

Nous avons examiné le comportement de divers mélanges thiazole-eau à la température constante de 90,0°. Les résultats de nos mesures sont consignés dans le tableau I et la figure 2.

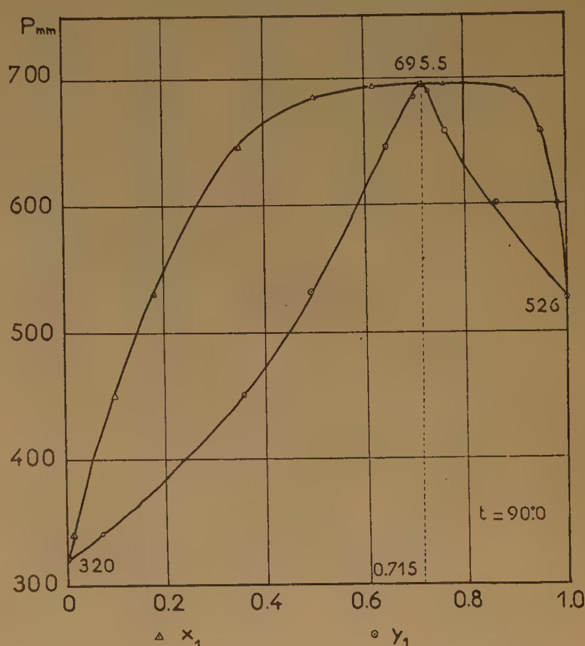


Fig. 2. — Equilibre isotherme à 90,0° du système thiazole-eau : composition des deux phases en fonction de la pression totale P.

2°) *Equilibre sous la pression constante de 750 mm Hg*

Nous avons examiné le comportement de divers mélanges thiazole-eau sous la pression constante de 750 mm. Les résultats de nos mesures sont consignés dans le tableau II et la figure 3.

TABLEAU I

Température constante de 90,0°

P	x_1	x_2	y_1	y_2
320	0,000	1,000	0,000	1,000
340	0,015	0,985	0,076	0,924
450	0,100	0,900	0,356	0,644
530	0,180	0,820	0,494	0,506
645	0,350	0,650	0,644	0,356
684	0,500	0,500	0,697	0,303
693	0,620	0,380	0,715	0,285
695,5	0,720	0,280	0,716	0,284
694,5	0,760	0,240	0,716	0,284
689,5	0,900	0,100	0,723	0,277
658	0,950	0,050	0.761	0,239
601	0,980	0,020	0,860	0,140
526	1,000	0,000	1,000	0,000

P = pression totale du système en équilibre (en mm Hg).
x_1 = fraction molaire de l'eau en phase liquide.
x_2 = fraction molaire du thiazole en phase liquide.
y_1 = fraction molaire de l'eau en phase vapeur.
y_2 = fraction molaire du thiazole en phase vapeur.

TABLEAU II

Pression constante de 750 mm

$t°$	x_1	x_2	y_1	y_2
111,5	0,000	1,000	0,000	1,000
103,6	0,120	0,880	0.412	0,588
98,1	0,220	0,780	0,548	0,452
95,1	0,315	0,685	0,624	0,376
93,1	0,430	0,570	0,680	0,320
92,8	0,460	0,540	0,690	0,310
92,3	0,535	0,465	0,707	0,293
92,15	0,665	0,335	0,721	0,279
92,10	0,725	0,275	0,720	0,280
92,10	0,860	0,140	0,717	0,283
92,25	0,900	0,100	0,723	0.277
92,8	0,930	0,070	0,744	0,256
93,8	0,955	0,045	0,782	0,218
96,0	0,980	0,020	0,861	0,139
97,1	0,988	0,012	0,901	0,099
99,6	1,000	0,000	1,000	0,000

$t°$ = température d'équilibre en degrés C.

III. DISCUSSION

Comme le caractère polaire du thiazole pouvait le laisser prévoir, on constate que le mélange thiazole-eau est loin de se comporter comme une solution idéale au sens de RAOULT : il présente un azéotrope à température d'ébullition minimum (azéotrope positif).

La non-idéalité d'une solution s'évaluant ordinairement sous la forme des coefficients d'activité γ de ses constituants, nous allons calculer ces coefficients pour les deux séries d'expériences dont nous avons donné plus haut les résultats. Les pressions auxquelles nous avons opéré étant bien inférieures aux pressions critiques des deux constituants, nous supposerons que la phase vapeur se comporte comme un gaz parfait. Dans ces conditions, la loi de RAOULT appliquée au constituant 1 s'exprime :

$$p_1 = P\, y_1 = \gamma_1\, P_1\, x_1 \qquad (1)$$

avec :
- x_1 = fraction molaire du constituant 1 en phase liquide. (dans les conditions de l'équilibre)
- y_1 = fraction molaire du constituant 1 en phase vapeur. (dans les conditions de l'équilibre)
- p_1 = pression partielle du constituant 1 en phase vapeur. (dans les conditions de l'équilibre)
- γ_1 = coefficient d'activité du constituant 1 (dans les conditions de l'équilibre)
- P = pression totale du système.
- P_1 = pression de vapeur du constituant 1 pur à la température de l'équilibre.

La mesure de x_1, y_1 et P et la connaissance de P_1 permettent ainsi d'atteindre la valeur du coefficient d'activité γ_1 :

$$\gamma_1 = P\, y_1 / P_1\, x_1 \qquad (2)$$

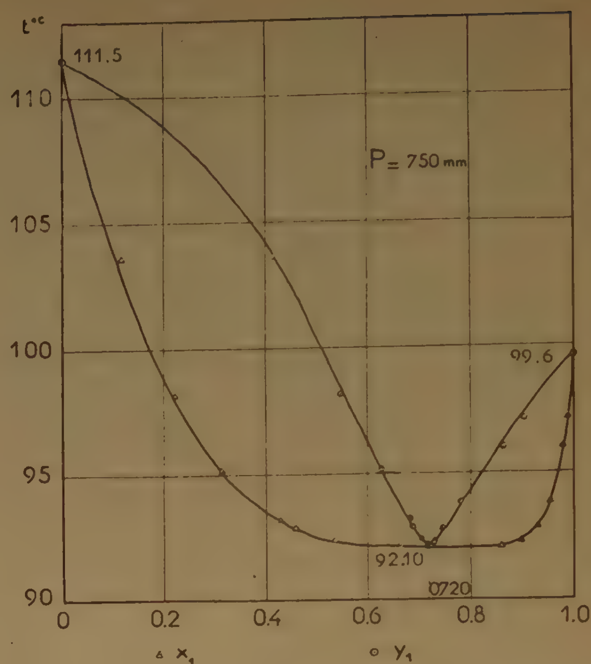


Fig. 3. — Equilibre isobare à 750 mm Hg du système thiazole-eau : composition des deux phases en fonction de la températ. t.

On a de même pour le constituant 2 :

$$\gamma_2 = P\ y_2/P_2\ x_2 \qquad (2')$$

L'activité du constituant 1 est définie par la relation :

$$a_1 = \gamma_1 x_1 \qquad (3)$$

on a de même :

$$a_2 = \gamma_2\ x_2 \qquad (3')$$

Dans le tableau III, nous groupons les valeurs de γ_1, γ_2, a_1, a_2, γ_1/γ_2, correspondant aux différentes valeurs de x_1 pour l'équilibre du système à la température constante de 90,0°. Dans le tableau IV, nous exprimons les mêmes grandeurs calculées dans les conditions de l'équilibre sous la pression constante de 750 mm.

TABLEAU III

Température constante de 90,0°

P_1 = 526 mm P_2 = 320 mm

P	x_1	γ_1	γ_2	a_1	a_2	$\gamma_1\ \gamma_2$
320	0,000	—	1,000	0,000	1,000	–
340	0,015	3,272	1,001	0,049	0,986	3,270
450	0,100	3,041	1,006	0,304	0,905	3,022
530	0,180	2,764	1,020	0,498	0,836	2,710
645	0,350	2,257	1,104	0,790	0,717	2,042
684	0,500	1,813	1,296	0,907	0,648	1,399
693	0,620	1,520	1,625	0,942	0,617	0,935
695,5	0,720	1,315	2,203	0,946	0,617	0,597
694,5	0,760	1,244	2,569	0,946	0,617	0,486
689,5	0,900	1,054	5,964	0,947	0,596	0,176
658	0,950	1,002	9,830	0,952	0,491	0,102
601	0,980	1,000	13,15	0,980	0,263	0,076
526	1,000	1,000	—	1,000	0,000	—

TABLEAU IV

Pression constante de 750 mm

t°	x_1	P_1	P_2	γ_1	γ_2	a_1	a_2	γ_1/γ_2	P_2/P_1
111,5	0,000	—	750	—	1,000	—	1,000	—	—
103,6	0,120	867	502	2,966	1,004	0,356	0,880	2,954	0,578
98,1	0,220	709,8	419	2,637	1,033	0,580	0,805	2,551	0,589
95,1	0,315	636,2	379,4	2,336	1,083	0,736	0,742	2,156	0,596
93,1	0,430	590,8	354,5	2,008	1,185	0,862	0,676	1,693	0,600
92,8	0,460	584,2	350,8	1,925	1,227	0,886	0,662	1,567	0,600
92,3	0,535	573,4	344,9	1,729	1,368	0,925	0,636	1,269	0,601
92 15	0 665	570,7	343	1,425	1,818	0,947	0,609	0,784	0,601
92,10	0,725	569,1	342,5	1,309	2,229	0,949	0,613	0,587	0,602
92,10	0,860	569,1	342,5	1,099	4,430	0,945	0,620	0,248	0,602
92,25	0,900	572,3	344,2	1,052	6,030	0,947	0,603	0,174	0,601
92,8	0,930	584,2	350,8	1,026	7,820	0,954	0,547	0,131	0,600
93,8	0,955	606,4	363	1,012	10,00	0,966	0,451	0,101	0,598
96,0	0,980	657,6	390	1,002	13,37	0,982	0,267	0,075	0,593
97,1	0,988	684,6	404,2	1,000	15,30	0,988	0,184	0,065	0,590
99,6	1,000	750	—	1,000	—	1,000	—	—	—

Influence de la concentration sur les activités des constituants.

1°) *Activités.*

Pour une solution idéale au sens de RAOULT, l'activité a_i de chaque constituant i se confond (pour un choix convenable des unités) avec sa fraction molaire x_i. Pour une solution réelle au contraire, a_i est une fonction généralement compliquée de x_i.

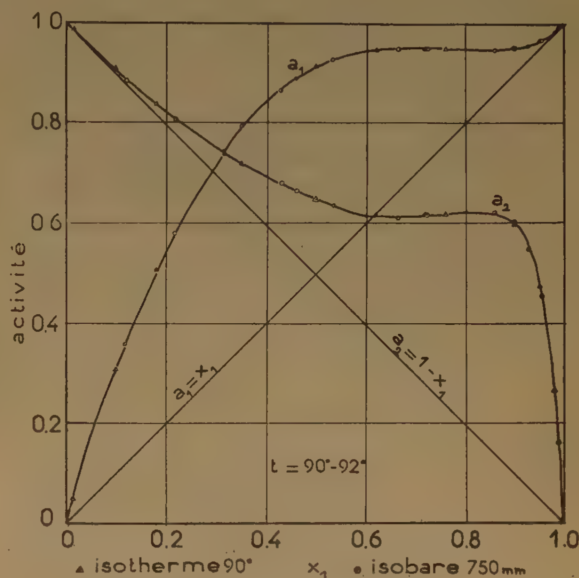


Fig. 4. — Système thiazole-eau : variation des activités a_1 de l'eau et a_2 du thiazole en fonction de la composition.

Nous avons porté sur le diagramme de la figure 4 les valeurs expérimentales de a_1 et de a_2 des deux séries d'expériences, en fonction de la fraction molaire x_1 de l'eau. Une solution idéale au sens de RAOULT correspondrait aux deux diagonales du diagramme :

$$a_1 = x_1 \quad \text{et} \quad a_2 = x_2$$

On peut déjà juger de la non-idéalité de notre système par l'écart entre les courbes expérimentales et les diagonales.

2°) *Equations de Van Laar.*

Mais le mode de représentation le plus justifié consiste à porter sur le graphique l'évolution des coefficients d'activité (exprimés par leur logarithme) en fonction de la fraction molaire de l'un des consti-

tuants. Cette représentation est en effet fondée du point de vue thermodynamique sur l'équation de GIBBS-DUHEM. Dans l'hypothèse d'idéalité de la phase gazeuse où nous nous sommes placés, cette équation s'exprime, pour un mélange binaire, par :

$$x_1\left(\frac{\partial \log \gamma_1}{\partial x_2}\right)_{t,P} = x_2\left(\frac{\partial \log \gamma_2}{\partial x_2}\right)_{t,P} \quad (4)$$

Parmi les formes intégrées les plus usuelles de cette équation, nous utiliserons celle proposée par J. J. VAN LAAR [7] et réarrangée par H. C. CARLSON et A. P. COLBURN [8]. Cette fonction s'écrit :

$$\log \gamma_1 = \frac{A}{\left(1 + \frac{A\, x_1}{B\, x_1}\right)^2} \quad (5) \; ; \quad \log \gamma_2 = \frac{B}{\left(1 + \frac{B\, x_2}{A\, x_1}\right)} \quad (5')$$

et correspond au mieux au cas qui nous intéresse (cf. [8] : mélange eau-composé organique).

Dans ces expressions A et B sont deux constantes caractéristiques du système que l'on détermine à l'aide des résultats expérimentaux :

$$A = \log \gamma_1 \left(1 + \frac{x_2 \log \gamma_2}{x_1 \log \gamma_1}\right)^2 \quad (6)$$

$$B = \log \gamma_2 \left(1 + \frac{x_1 \log \gamma_1}{x_2 \log \gamma_2}\right)^2 \quad (6')$$

ou encore :

$$A = \lim_{x_1=0} \log \gamma_1 \quad (7) \quad \text{et} \quad B = \lim_{x_2=0} \log \gamma_2 \quad (7')$$

En toute rigueur, ces fonctions de VAN LAAR ne sont valables que pour une variation isotherme de l'équilibre, en ramenant les résultats à une valeur constante de la pression. En fait, nous l'appliquerons à nos deux séries d'expériences sans correction d'état standard (cf. [8]).

3°) *Détermination des constantes A et B des équations de van Laar.*

Comme nous l'avons noté plus haut (cf. éq. 6, 6' 7 et 7'), il existe deux méthodes qui permettent la détermination de A et B à partir des résultats expérimentaux :

A) Détermination de $\lim_{x_1=0} \log \gamma_1$ par une méthode graphique proposée par CARLSON et COLBURN. — Cette méthode (cf. [8] et également [9]) consiste à admettre en première approximation que pour x_1 petit, γ_2 est suffisamment proche de l'unité pour être confondu avec 1. Avec cette hypothèse, on peut écrire :

$$\lim_{x_1=0} \gamma_1 = (\gamma_1)_{\text{apparent}} = \frac{P - P_2\, x_2}{P_1\, x_1} \quad (8)$$

et de la même manière :

$$\lim_{x_2=0} \gamma_2 = (\gamma_2)_{\text{apparent}} = \frac{P - P_1\, x_1}{P_2\, x_2} \quad (8')$$

En construisant la courbe de variation de $(P - P_2x_2)/P_1x_1$ en fonction de x_1 pour les petites valeurs de x_1 et en extrapolant pour $x_1 = 0$, on obtient une première approximation de la constante A. On obtient de la même manière la constante B par extrapolation de la fonction $(P - P_1x_1)/P_2x_2$ pour $x_2 = 0$. La figure 5 (log γ_1 app.) reproduit ces variations pour l'équilibre isotherme et la figure 6 (log γ_1 app.) pour l'équilibre isobare.

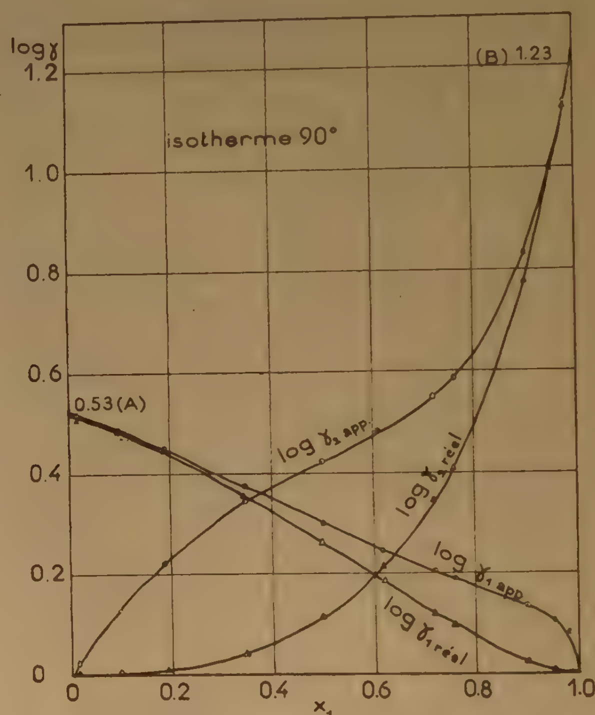


Fig. 5. — Détermination graphique des constantes A et B des équations de VAN LAAR pour l'équilibre isotherme.

Les résultats de cette détermination graphique approchée sont :

équilibre isotherme à 90,0° : A = 0,53 et B = 1,23.
équilibre isobare à 750 mm : A = 0,53 et B = 1,23.

B) Détermination de $\lim_{x_1=0} \gamma_1$ par extrapolation directe des résultats expérimentaux. — La méthode précédente est surtout intéressante lorsqu'on ne possède que peu de données expérimentales sur

l'équilibre. Comme nos mesures se sont étendues sur tout le domaine des concentrations, nous pouvons également construire les courbes :

$$\log \gamma_1 = f(x_1) \quad \text{et} \quad \log \gamma_2 = f(x_1)$$

et extrapoler pour $x_1 = 0$ et pour $x_1 = 1$.

Ces courbes sont reproduites sur les figures 5 et 6 (log γ_1 réel), elles conduisent à :

équilibre isotherme à 90,0° : A = 0,530 et B = 1,230.

équilibre isobare à 750 : mm : A = 0,528 et B = 1,236.

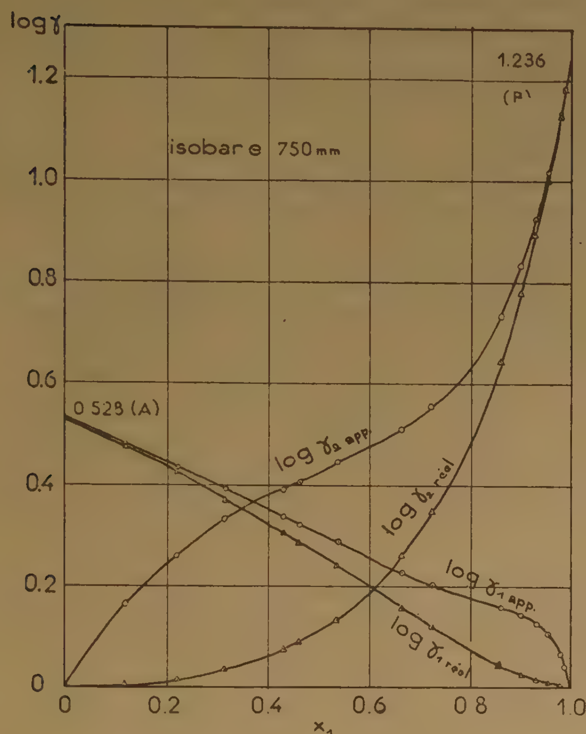


Fig. 6. — Détermination graphique des constantes A et B des équations de VAN LAAR pour l'équilibre isobare.

C) Calcul de moyenne de A et B à partir des équations (6) et (6'). — On peut également, bien que la méthode soit peu précise, évaluer les constantes A et B au moyen des équations (6) et (6') pour l'ensemble des valeurs de x_1. Nous avons appliqué cette méthode à nos deux séries d'expériences. Nous obtenons par cette troisième méthode :

équilibre isotherme à 90,0° : A = 0,532 et B = 1,231.

équilibre isobare à 750 mm : A = 0,528 et B = 1,241.

4°) *Expression des équations de van Laar pour le système.*

Compte tenu de la précision relative de chacune des trois méthodes employées pour la détermination de A et B, nous adoptons :

pour l'équilibre isotherme à 90,0° : A = 0,530 et B = 1,230.

pour l'équilibre isobare à 750 mm : A = 0,528 et B = 1,236.

Les équations de VAN LAAR correspondantes s'écrivent :

Equilibre isotherme à 90,0° :

$$\log \gamma_1 = [0,895\ x_2/(1,23 - 0,70\ x_1)]^2 \qquad (9)$$

$$\log \gamma_2 = [0,587\ x_1/(1,23 - 0,70\ x_1)]^2 \qquad (9')$$

Equilibre isobare à 750 mm :

$$\log \gamma_1 = [0,898\ x_2/(1,236 - 0,708\ x_1)]^2 \qquad (10)$$

$$\log \gamma_2 = [0,587\ x_1/(1,236 - 0,708\ x_1)]^2 \qquad (10')$$

Nous comparons les courbes représentant ces fonctions aux courbes expérimentales correspondantes sur les graphiques des figures 7 et 8.

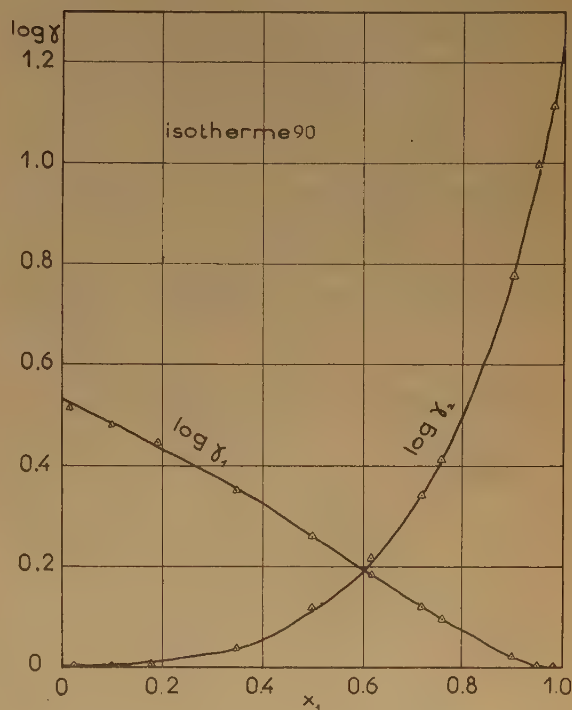


Fig. 7. — Comparaison entre les courbes théoriques de VAN LAAR et les points expérimentaux pour l'équilibre isotherme.

Nous pouvons constater l'excellente concordance des points expérimentaux avec les courbes de VAN LAAR. Nous trouvons dans cet accord une confirmation du point de vue exprimé par CARLSON et COLBURN (8) selon lequel ces équations de VAN LAAR doivent permettre, dans la plupart des problèmes de mélanges binaires simples, de compléter des séries incomplètes de mesures et, le cas échéant, de les corriger.

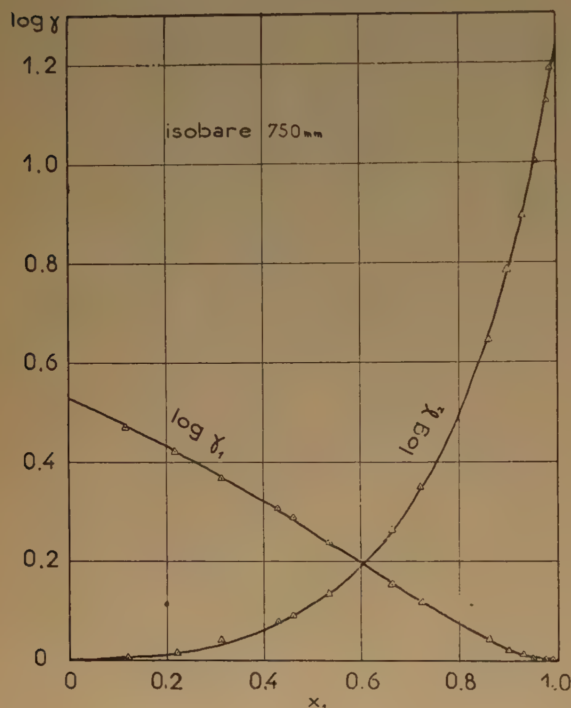


Fig. 8. — Comparaison entre les courbes théoriques de VAN LAAR et les points expérimentaux pour l'équilibre isobare.

Détermination des coordonnées de l'azéotrope.

Les courbes des figures 2 et 3 mettent en évidence l'existence d'un mélange azéotropique pour une valeur de x_1 voisine de 0,7. Nous voulons déterminer à présent les coordonnées précises de cet azéotrope.

Notons au préalable que la forme aplatie de ces courbes au voisinage du point singulier semble correspondre à un domaine de miscibilité partielle des constituants en phase liquide. Nous n'avons mis en évidence, dans les conditions de nos expériences, qu'une phase liquide dans cette région du diagramme, aussi supposons-nous, jusqu'à ce qu'une nouvelle série d'expériences nous renseigne, que malgré les apparences, il n'existe qu'une phase liquide dans tout le domaine des concentrations, aux températures et sous les pressions auxquelles nous avons travaillé, mais que les conditions d'immiscibilité partielle sont passablement proches des conditions de nos expériences. C'est pourquoi nous employons dans la suite le terme d'azéotrope sans préciser s'il s'agit d'un azéotrope vrai ou d'un pseudo-azéotrope (ou hétéro-azéotrope).

1°) *Méthode d'identité des compositions des deux phases.*

Par définition, l'azéotrope est le mélange tel que la vapeur et le liquide en équilibre, dans les conditions de température et de pression de l'expérience, possèdent la même composition. On a donc pour l'azéotrope :

$$y_1 = x_1 \quad \text{et} \quad y_2 = x_2$$

La méthode consiste à représenter sur un graphique la fonction $y_1 = f(x_1)$ et à déterminer la valeur de x_1 pour laquelle la courbe représentative coupe la diagonale $y_1 = x_1$.

Nous avons représenté sur la figure 9 le comportement du système dans les conditions isotherme et isobare de nos expériences. L'intersection des courbes et des diagonales a lieu :

pour l'équilibre isotherme lorsque $(x_1)_{az} = 0{,}715$; ($t = 90{,}0°$; $P = 695{,}5$ mm).

pour l'équilibre isobare lorsque $(x_1)_{az} = 0{,}720$; ($t = 92{,}10°$; $P = 750$ mm).

2°) *Utilisation des coefficients d'activité.*

L'équation (1) de la page 158 peut s'écrire sous la forme :

$$P = \gamma_1 P_1 (x_1/y_1) = \gamma_2 P_2 (x_2/y_2)$$

Dans les conditions de l'azéotrope, nous venons de voir que :

$$(x_1/y_1)_{az} = 1 = (x_2/y_2)_{az}$$

il en résulte que :

$$(\gamma_1/\gamma_2)_{az} = P_2/P_1 \qquad (11)$$

On peut utiliser l'équation (11) pour la détermination des coordonnées de l'azéotrope : on construit sur un même graphique et avec la même échelle des ordonnées les fonctions :

$$\gamma_1/\gamma_2 = f(x_1) \quad \text{et} \quad P_2/P_1 = g(x_1)$$

l'intersection des deux courbes représentatives correspond à la composition de l'azéotrope.

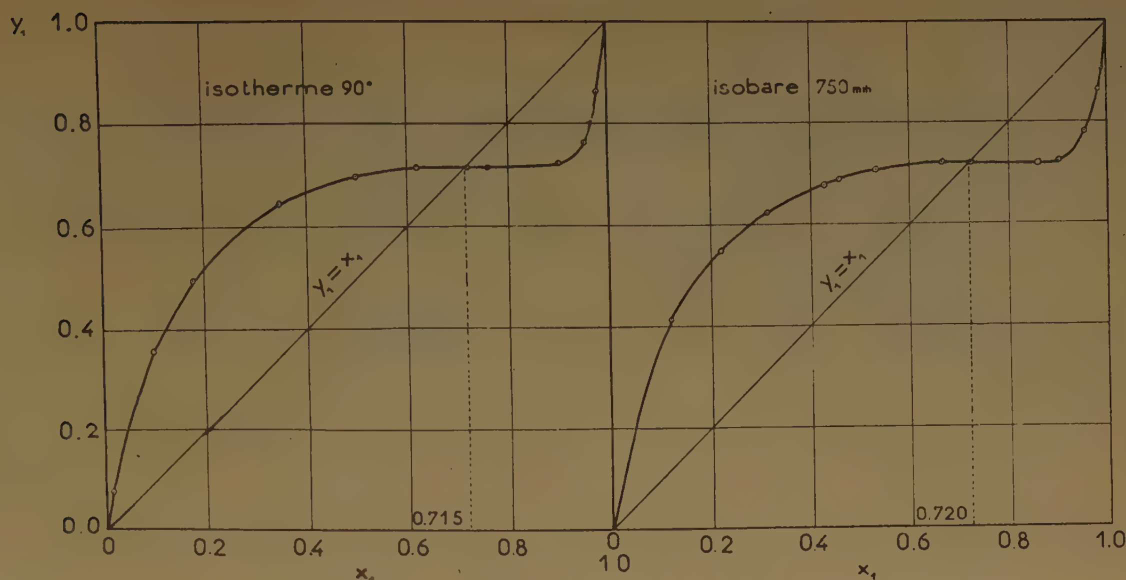


Fig. 9. — Détermination graphique de la composition de l'azéotrope au moyen des compositions des deux phases.

Nous avons représenté ces courbes sur les graphiques de la figure 10 et déterminé les coordonnées de l'azéotrope :

équilibre isotherme : $(x_1)_{az}$ = 0,715 ; ($t°$ = 90,0° ; P = 695,5 mm).

équilibre isobare : $(x_1)_{az}$ = 0,720 ; ($t°$ = 92,10° ; P = 750 mm).

La concordance des résultats fournis par les deux méthodes est excellente.

Influence de la température sur l'azéotrope.

Utilisant une méthode proposée par Carlson et Colburn [8] et nous restreignant au cas d'un azéotrope vrai, nous pouvons calculer d'une manière approchée l'évolution de l'azéotrope en fonction de la température. Pour cela, nous faisons l'hypothèse que le rapport γ_1/γ_2 varie suffisamment peu avec la température pour être considéré comme constant dans les limites de température utilisées. Dans ces conditions, nous représentons sur le même graphique et avec la même échelle des ordonnées les fonctions :

$$\gamma_1/\gamma_2 = f(x_1) \quad \text{et} \quad P_2/P_1 = \varphi\ (t°) \qquad (12)$$

A chaque valeur de la température correspond une valeur du rapport P_2/P_1 et la valeur de x_1 qui rend le rapport γ_1/γ_2 égal à cette valeur de P_2/P_1 correspond à la composition de l'azéotrope. Sur la figure 11, nous avons porté les deux courbes (12) : ce graphique nous permet de prévoir d'une manière approchée les conditions d'existence de l'azéotrope pour une température quelconque. Exemple : à la température de 70°, le rapport P_2/P_1 est égal à 155,6/233,7 = 0,665 ; la valeur de x_1 pour laquelle le rapport γ_1/γ_2 est égal à 0,665 étant : x_1 = 0,697, on peut prévoir

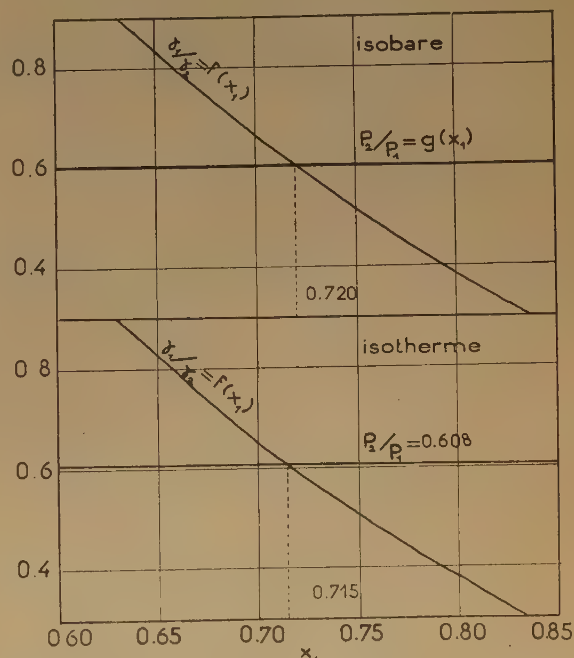


Fig. 10. — Détermination graphique de la composition de l'azéotrope au moyen des coefficients d'activité.

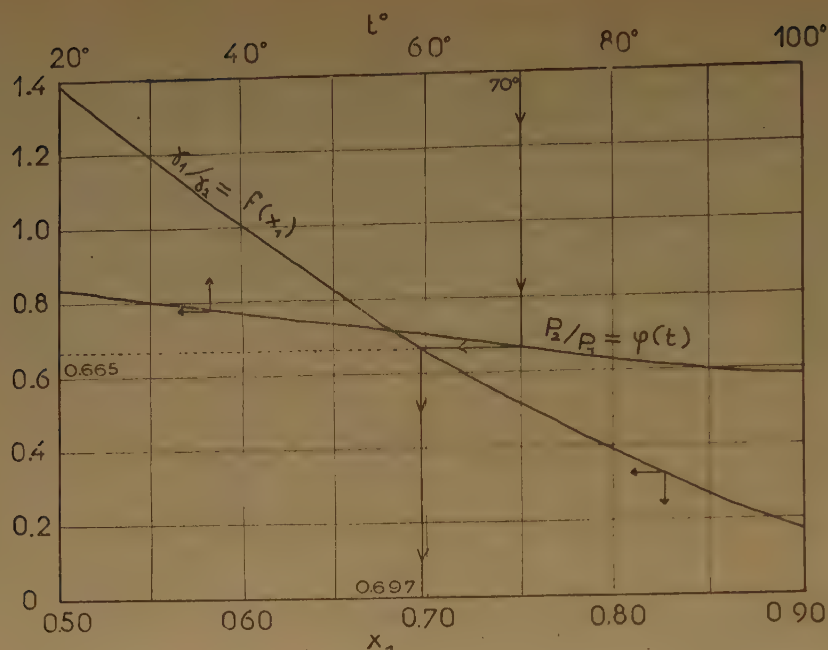


Fig. 11. — Evolution de la composition de l'azéotrope en fonction de la température.

pour l'équilibre isotherme du système thiazole-eau à 70° un azéotrope de composition $x_1 = 0{,}697$, $x_2 = 0{,}303$.

En outre, une méthode également approchée (cf. réf. ([9]), page 662) permet de déterminer la pression d'équilibre correspondante :

$$(\mathrm{P})_{az,70^\circ} = \frac{(\mathrm{P}_1\, x_1 + \mathrm{P}_2\, x_2)_{az,70^\circ}}{(\mathrm{P}_1\, x_1 + \mathrm{P}_2\, x_2)_{az,90^\circ}} \cdot (\mathrm{P})_{az,90^\circ}$$

pour l'exemple choisi, on obtient : $(\mathrm{P})_{az,70^\circ} = 312$ mm. Il sera intéressant, à l'occasion d'une nouvelle série d'expériences, de vérifier jusqu'à quel point ces prévisions sont vérifiées.

Pour terminer, nous reproduisons sur le graphique de la figure 12 la variation isotherme (à 90,0°) en fonction de x_1 de la pression totale du système, de la pression partielle p_1 de l'eau et de la pression partielle p_2 du thiazole. Ces dernières grandeurs ont été calculées à l'aide de l'équation (1) de la page 5. Les courbes représentatives sont classiques : elles manifestent cependant pour le domaine $0{,}65 < x_1 < 0{,}85$ l'apparence d'une immiscibilité partielle des constituants en phase liquide, qui justifie l'exploration de ce domaine pour des températures plus élevées (cf. en particulier réf. ([1,c]), page 93 sq.).

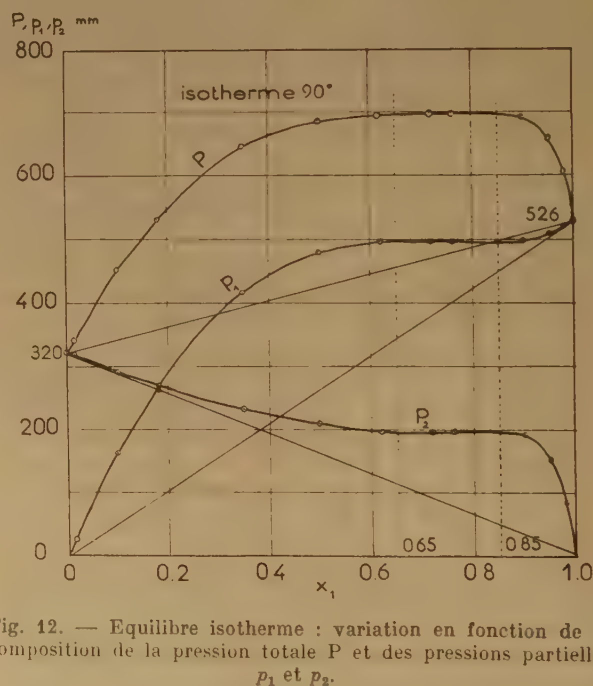


Fig. 12. — Equilibre isotherme : variation en fonction de la composition de la pression totale P et des pressions partielles p_1 et p_2.

CONCLUSION

Au cours de ce travail, que nous avons approfondi dans un but didactique, nous avons pu constater que le thiazole forme avec l'eau une solution présentant un comportement non idéal typique. L'existence d'un azéotrope (supposé vrai jusqu'à plus ample information) est mise en évidence dans les conditions suivantes :

t = 90,0° C, P = 695,5 mm Hg, fraction molaire de l'eau : x_1 = 0,715.

t = 92,10° C, P = 750 mm Hg, fraction molaire de l'eau : x_1 = 0,720.

L'évolution de cet azéotrope en fonction de la température est prévue grâce à certaines relations approchées.

La conclusion pratique de cette étude est que :

1°) l'hygroscopicité du thiazole est confirmée quantitativement par l'existence d'un mélange azéotropique stable, avec les conséquences qui en découlent pour l'obtention de thiazole anhydre par distillation fractionnée ;

2°) l'étude du mélange thiazole-eau dans un domaine de températures plus élevées est souhaitable pour trancher la question d'immiscibilité partielle soulevée à l'occasion du présent travail ;

3°) les équations proposées par VAN LAAR pour la représentation de l'équilibre des systèmes binaires s'appliquent avec une excellente concordance au système thiazole-eau.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Cf. *a)* G. POPP. — *Lieb. Ann.* (1889), **250**, 273 ; *b)* Ch. COURTOT et J. METZGER — *Comptes Rendus* (1944), **219**, 487 ; *c)* J. METZGER. — *Thèse Sciences*, Nancy, 1948.

(2) Cf. K. A. JENSEN et A. FRIEDIGER. — *Det. Kgl. Danske Videnskab. Selskab* (1943), **20**, 1.

(3) F. TODD. — *Ind. and Eng. Chem. Anal. Ed.* (1945), **17**, 175.

(4) J. DISTELDORF. — *Diplomarbeit*, Univ. de la Sarre, 1952.

(5) D. F. OTHMER. — *Ind. and Eng. Chem. Anal. Ed.* (1932), **4**, 232.

(6) C. B. WILLINGHAM, W. J. TAYLOR, J. M. PIGNOCCO et F. D. ROSSINI. — *Journ. Natl. Bur. of Stand.* (1945), **35**, 219.

(7) J. J. VAN LAAR. — *Zeit. für phys. Chem.* (1910), **72**, 723 ; *Ibid.* (1929), **185**, 35.

(8) H. C. CARLSON et A. P. COLBURN. — *Ind. and Eng. Chem.* (1942), **34**, 581.

(9) O. A. HOUGEN et K. M. WATSON. — *Chemical Process Principles*, Wiley, 1947 (combined volume), p. 654.

DOSAGE ISOTOPIQUE DE L'EAU PAR MESURE D'ABSORPTION DANS L'INFRAROUGE

par J. LECOMTE
Laboratoire de Recherches Physiques de la Sorbonne
M. CECCALDI et E. ROTH
Commissariat à l'Energie Atomique, Service de Chimie Physique

Manuscrit reçu le 19-12-52

SOMMAIRE

Le dosage d'eaux lourdes de teneur supérieure à 96 % en D_2O a été effectué au moyen de mesures d'absorption sur une bande située vers 1,66 μ. La précision obtenue est meilleure que 0,1 % en D_2O. L'origine de la bande utilisée est discutée, une attribution provisoire en est faite à la vibration $\nu_1 + \nu_3$ de HDO.

Introduction.

Le dosage isotopique de l'eau est fait le plus souvent, soit par mesure de densité, soit par spectrométrie de masse ([1], [2]). La première méthode exige des manipulations délicates, lorsqu'une précision de 1/1.000 sur l'analyse est désirée ([1], [3]). La seconde nécessite un matériel spécialisé difficile à mettre en œuvre ; d'autre part, l'analyse porte dans ce cas sur l'hydrogène à l'état gazeux et il faut des précautions spéciales pour l'obtenir à partir de l'eau, sans introduire de modification non connue dans sa composition isotopique ([1], [4]).

Des travaux récents ([5]) ont montré la possibilité d'utiliser des mesures d'absorption dans l'infrarouge pour doser des mixtes H_2O-D_2O titrant moins de 5 % en D_2O. La précision obtenue était de 0,03 %. La bande utilisée est située à 3,98 μ, et nous pensons ([6]) que le dosage, sans dilution préalable, d'eaux de teneur voisine de 100 % en D_2O est possible par des mesures d'absorption dans la même région.

Les bandes, sur lesquelles les dosages précédents ont été faits, correspondent à l'une des vibrations fondamentales des molécules H_2O, D_2O ou HDO.

L'absorption spécifique correspondante est grande et l'épaisseur des cuves contenant le produit à analyser est de quelques centièmes de millimètre, ce qui permet d'étudier des échantillons de très petit volume.

Mais il nous a paru avantageux de chercher à doser les mixtes très riches en D_2O en utilisant une des bandes correspondant aux premières vibrations harmoniques, ou aux premières vibrations de combinaison, des molécules étudiées. En effet, celles-ci se situant entre 1 et 2 μ, il est possible à ces longueurs d'ondes :

a) d'utiliser un spectrographe à prisme en flint et des cuves d'absorption en verre, alors que pour étudier l'eau vers 3 μ, il faut un prisme en fluorure de calcium ou de lithium et des cuves faites avec des lamelles des mêmes matériaux ou en chlorure d'argent ;

b) de se servir d'une cellule au sulfure de plomb comme détecteur, ce qui simplifie l'appareillage nécessaire ([7]).

D'autre part, l'absorption plus faible des vibrations harmoniques conduit à utiliser des épaisseurs de cuve de l'ordre du centimètre. Les quantités d'eau nécessaires sont plus grandes ; mais la construction le remplissage et le nettoyage des cuves sont rendus beaucoup plus faciles. Il devient naturellement plus aisé de mesurer l'épaisseur des cuves, avec une erreur moindre, s'il s'agit d'un centimètre environ, au lieu de quelques centièmes de millimètre au plus.

Dispositif expérimental.

Un monochromateur simple à faisceau unique, construit par l'un de nous ([8]), a été adapté par l'adjonction du détecteur au PbS et d'une source constituée par une lampe à filament de tungstène.

Le prisme de flint est monté suivant le dispositif de Wadsworth ; c'est le seul système dioptrique de l'optique du spectrographe qui ne comprend, par

ailleurs, que trois miroirs sphériques et les fentes d'entrée et de sortie.

Les cuves d'absorption utilisées sont analogues à celles des spectrophotomètres du commerce : parallélépipédiques, elles ont une base carrée de 1 cm de côté, avec une hauteur de 4 à 5 cm. Elles sont en verre, soudées et ont un couvercle.

Les précautions opératoires à prendre portent essentiellement sur :

a) la stabilité mécanique du montage du spectrographe, en particulier du support de cuve ;

b) la stabilité de l'émission de la source — nous avons branché la nôtre sur des accumulateurs ;

c) la manipulation de l'eau lourde (1), car l'étanchéité à l'air des cuves d'absorption doit être assurée, si l'on veut y conserver des échantillons de teneur connue, et le remplissage même gagne à être effectué en atmosphère sèche.

Résultats.

Après quelques séries de mesures pour déterminer les conditions de travail optima, nous avons abandonné les essais sur la bande 1,47 μ de l'eau liquide pour opérer sur la bande observée à 1,66 μ.

En mesurant l'intensité transmise, avec et sans la cuve contenant l'échantillon étudié, et en répétant les mesures sur des séries d'échantillons de teneur connue, on obtient une courbe d'étalonnage qui donne la teneur en D_2O des échantillons en fonction du pourcentage d'absorption mesuré à 1,66 μ (fig. 1) ;

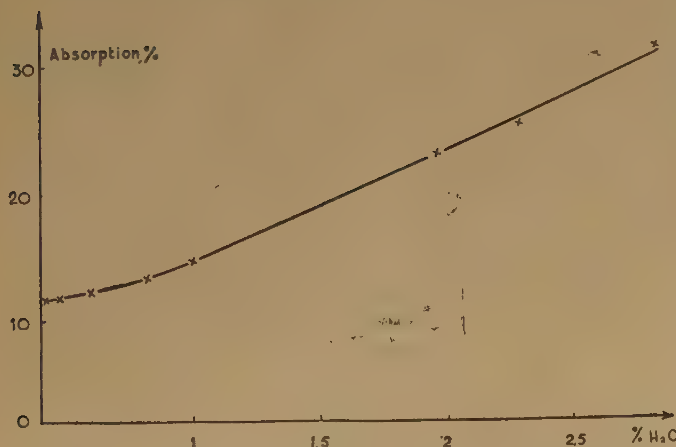


Fig. 1. — Courbe d'étalonnage donnant l'intensité de la bande 1,66 μ (en % d'absorption) en fonction de la teneur en H_2O de l'eau lourde.

des variations de 0,5 % de l'absorption sont détectables et correspondent à des variations de teneur de 0,05 % en D_2O. Il faut toutefois observer que deux courbes relevées à deux ou trois jours d'intervalle sont d'ordinaire décalées ; l'écart peut aller jusqu'à 5 %.

Ces déplacements d'ensemble sont imputables au manque de rigidité du montage de notre source lumineuse et de nos cuves (*) dont les positions respectives peuvent varier un peu d'un jour à l'autre.

Pour obtenir la précision désirée sur les analyses (mieux que 0,1 % sur la teneur en D_2O), il faut que le rapport de l'absorption mesurée sur l'échantillon à celle mesurée sur les étalons soit connu à 1 % près. Il est donc nécessaire, avec notre appareillage, de redéterminer chaque jour la courbe d'étalonnage. Ceci peut se faire rapidement si l'on dispose de cuves fixes remplies avec les échantillons étalons.

Nous n'avons pas encore délimité au-dessous de 96 % en D_2O l'intervalle de teneur dans laquelle le dosage reste possible (**).

La figure 2 donne l'aspect des spectres entre 1 μ et 2 μ. Dans la pratique, on peut caler le spectrographe à la longueur d'onde de travail pour faire les mesures. De cette façon, nous avons fait le contrôle de séries d'échantillons de teneur supérieure à 99,5 % de D_2O. Bien qu'on utilise, dans ce cas, la partie non rectiligne de la courbe d'étalonnage, et bien que la stabilité mécanique de notre montage laisse à désirer, la précision estimée est supérieure à 0,1 % en D_2O.

La teneur des échantillons étalons, ainsi que les résultats de plusieurs séries d'analyses, ont été contrôlés par spectrométrie de masse.

Discussion.

La bande que nous utilisons pour nos dosages se situe vers 1,66 μ ; nous l'avons repérée par rapport à la bande 1,68 μ du benzène ; la précision de notre appareil, pour la mesure de cette longueur d'onde, est 0,01 μ. Cette bande ne semble pas avoir été décrite précédemment. En effet, le travail fondamental d'Ellis et Sorge (9), sur le spectre infrarouge des trois variétés isotopiques de l'eau à l'état

(*) Quelques mesures effectuées sur un appareil Perkin-Elmer, modèle 12 C ont montré, qu'avec un dispositif mécaniquement stable, la reproductibilité, d'un jour à l'autre, des mesures d'absorption sur un échantillon donné était environ 1,5 %, soit deux ou trois fois meilleure que la nôtre ; ce n'est toutefois pas encore suffisant pour pouvoir s'affranchir du réétalonnage quotidien, lorsqu'on fait des déterminations de précision.

(**) Une première étude semble indiquer que les dosages restent possibles jusque vers 10 % en D_2O.

liquide, n'a été complété que par peu d'autres travaux ([10], [11]). Tous ces auteurs ont employé des eaux lourdes de référence de teneurs comprises entre 99,2 et 99,5 % de D_2O (*). ELLIS et SORGE ont, de plus, essayé de déterminer, mais sur de l'eau à 60 % de D_2O, le spectre de HDO. Or, si une bande

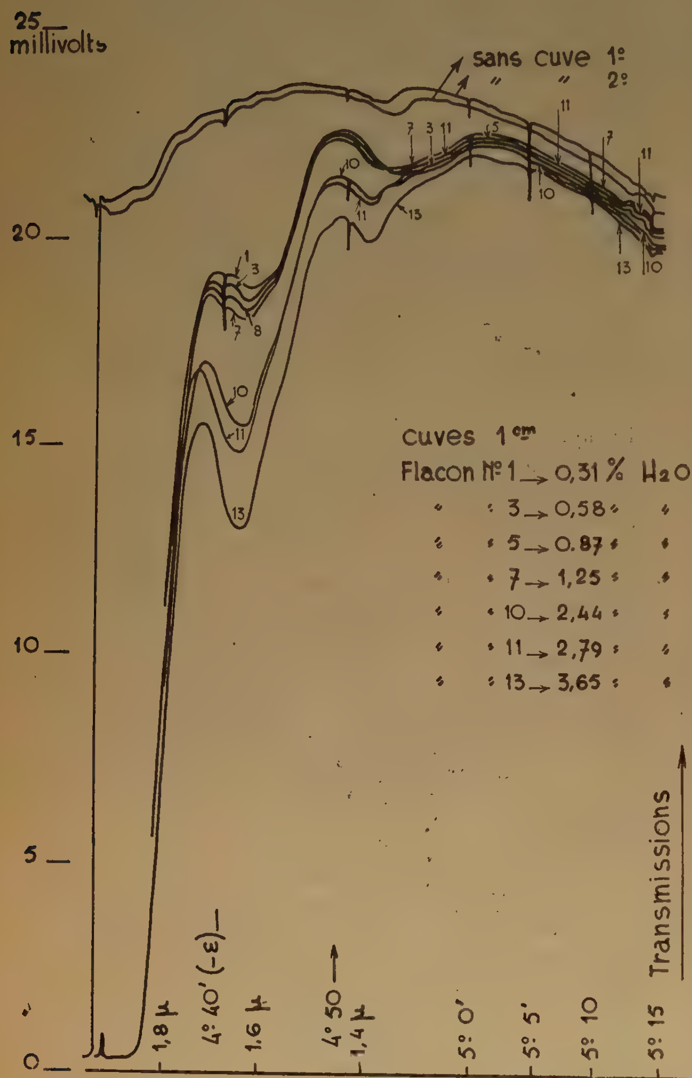


Fig. 2. — Variations de l'intensité de la bande observée vers 1,6 μ avec la teneur en H_2O du mixte H_2O — D_2O.

Courbe
1 - D_2O : 91,2 %.
2 - $H_2O + D_2O$: environ équimoléculaires.
3 - H_2O : 99,98 %.

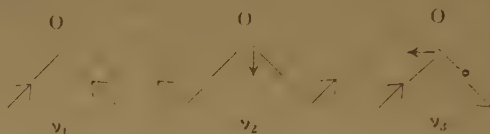
(*) Les travaux sur l'état vapeur de l'eau et de ses variétés isotopiques sont par contre abondants.

TABLEAU I

Extrait des mesures d'ELLIS et SORGE sur la phase liquide

Vibration	H_2O		HDO		D_2O	
	cm^{-1}	(μ)	cm^{-1}	(μ)	cm^{-1}	(μ)
ν_1	3.430	(2,92)	2.620	(3,80)	2.500	(4,0)
ν_3	3.580	(2,80)	3.520*	(2,84)*	2.500	(4,0)
ν_2	1.615	(6,20)	1.480	(6,75)	1.220	(8,20)
$2\nu_1$	6.800	(1,47)	5.230	(1,915)	4.996	(2,04)
$2\nu_3$	7.050	(1,42)	7.020	(1,425)	4.960	(2,015)
$2\nu_2$	3.230	(3,11)				
$\nu_1 + \nu_2$	5.180	(1,93)	4.100	(2,44)		
$\nu_3 + \nu_2$	5.184	(1,93)	5.000	(2,0)	3.509	(2,850)
$\nu_1 + \nu_3$	6.835	(1,47)			4.878	(2,05)

(*) Calculé :



située à 1,655 μ ou 1,70 μ, et décrite comme faible, a été attribuée à D_2O par les travaux précédents ([9], [10], [11]), le fait que, dans nos expériences, l'intensité de cette bande augmente avec la teneur en H_2O de l'échantillon étudié, contredit cette interprétation.

D'autre part, le spectre de H_2O ([12]) liquide ne présente pas de bande à 1,66 μ. Enfin, des mesures (fig. 3) sur des mixtes D_2O-H_2O titrant respectivement 99,2 %, environ 50 %, et 0 % de D_2O, et étudiés sous une épaisseur de 1 mm, montrent que seul l'échantillon moyen présente une bande notable à 1,66 μ.

Nous pensons donc pouvoir dire, en attendant confirmation par une étude plus approfondie, que la bande sur laquelle nous avons travaillé est caractéristique de HDO.

Remarquons du reste que l'étude de l'équilibre :



$$H_2O + D_2O \leftrightharpoons 2\ HDO$$

dont la constante est de l'ordre de 4, indique que, dans des mixtes très riches en D_2O, la quasi-totalité des atomes H doit appartenir à des molécules HDO.

Enfin, le tableau I donnant, d'après ELLIS et SORGE, les fréquences des vibrations fondamentales de H_2O, HDO et D_2O à l'état liquide, montre que la vibration de combinaison $\nu_1 + \nu_3$ pourrait bien, dans la molécule HDO, donner naissance à la bande observée. Le nombre d'ondes calculé avec les constantes du tableau I est, en effet, 6.140 cm^{-1}, qui, compte tenu de l'anharmonicité des vibrations, correspond assez bien à 6.024 cm^{-1}, nombre d'ondes mesuré.

Conclusion.

L'intérêt du procédé de dosage isotopique de l'eau décrit ci-dessus réside dans la facilité de la mesure, faite directement sur la phase liquide. Il faut noter aussi que, grâce à la spécificité de l'absorption, les impuretés, pouvant se trouver dans les échantillons, ne perturbent pas obligatoirement les dosages.

Il reste encore à déterminer l'étendue du domaine de concentration dans laquelle la méthode reste valable, et il semble possible d'améliorer la précision des mesures.

Nous remercions vivement M. le Doyen J. Cabannes, Directeur du Laboratoire de Recherches physiques à la Sorbonne, d'avoir bien voulu mettre à notre disposition le matériel scientifique nécessaire à cette étude.

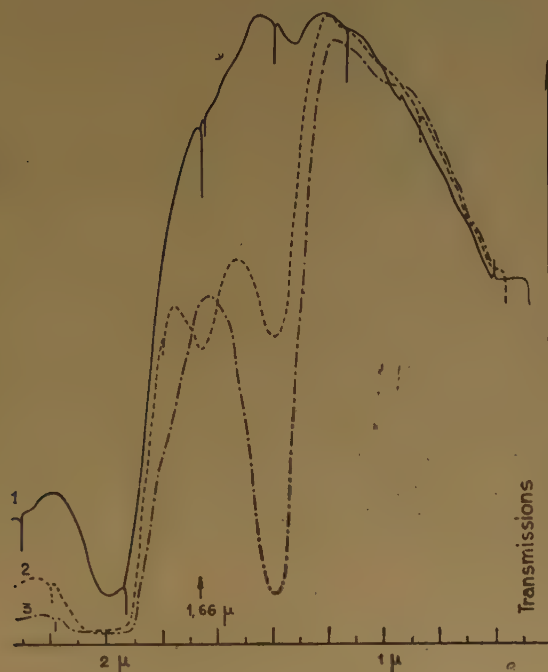


Fig. 3. — Spectres de D_2O (99,2 %) H_2O (99,98 %) et d'un mélange sensiblement équimoléculaire $H_2O + D_2O$.
On a relevé les spectres entre 1 μ et 2,4 μ sous une épaisseur de cuve de 1 mm.

Courbe
- 1 - D_2O : 91,2 %.
- 2 - $H_2O + D_2O$: environ équimoléculaires.
- 3 - H_2O : 99,98 %.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Kirshenbaum. — *Physical properties and analysis of heavy water*, 1952. J. Wiley.
(2) J. Chenouard, J. Guéron et E. Roth. — *Rapport C.E.A.*, n° 87, 1951.
(3) R. Viallard. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1949, 3e série, 16, p. 265, 71.
(4) J. Bigeleisen, M. L. Perlman et H. C. Proser. — *Anal. Chem.*, U. S. A., 1952, **24**, 8, 1356-1357.
(5) V. Thornton et F. E. Condon. — *Anal. Chem.*, U. S. A., 1950, **22**, 8990-8991.
(6) H. Lenormant et E. Roth. — Travail non publié.
(7) Mme R. Mathis, F. Bosson, G. Gauthier et M. Larnaudie. — *J. de Phys. et le Rad.*, 1950, **11**, pp. 300-304.
(8) J. Lecomte. — Travail non publié. Voir la description dans les *Diplômes d'Etudes Supérieures de Paris* ; Mme Vincent-Geisse (1943), Mlle J. Louisfert (1946) et aussi Mlle Louisfert. — *J. de Phys.*, 1947 **8**, 21-28.
(9) J. W. Ellis et B. W. Sorge. — *J. Chem. Phys.*, 1934, **2**, 1, 559-564.
(10) L. Kellner. — *Proc. Roy. Soc.*, A 1937, **159**, 410.
(11) G. Champetier, R. Freymann et Yeou Ta. — *Bull. Soc. Chim.*, 1938, **5**, 929-931.
(12) J. A. Curcio et C. C. Petty. — *J. Optical Soc. Am.*, 1951, **41**, 302-304.

Au cours de la correction des épreuves, nous avons eu connaissance d'un article de Tunahiko Shidei, *Phys. Math. Soc.* Japan Proc. **16**, 362-364 (1934) qui nous avait échappé. Il confirme l'attribution de la bande 1,66 μ à la combinaison des deux vibrations de la molécule HDO que nous indiquons. Si cette analyse du spectre n'est plus inédite, du moins l'utilisation de la bande de 1,66 μ pour le dosage de H_2O reste-t-elle nouvelle à notre connaissance.

SUR LE CALCUL DES CHARGES ÉLECTRIQUES DANS LES HYDROCARBURES NON ALTERNANTS

par M. MAYOT* G. BERTHIER** et B. PULLMAN**

Manuscrit reçu le 14-1-53

RÉSUMÉ

Les auteurs indiquent un procédé permettant d'évaluer le signe et les valeurs relatives des charges nettes dans les hydrocarbures non alternants, sans résoudre l'équation séculaire. Le procédé est illustré sur l'exemple des composés fulvéniques et de l'azulène.

---

1. Expression de la charge électrique.

Dans la méthode des orbitales moléculaires ([1]), le système d'équations linéaires définissant les fonctions d'onde pour une molécule conjuguée à n carbones :

$$(1) \qquad (\alpha_r - \varepsilon)c_r + \sum_{s \neq r} \beta_{rs}\, c_s = 0 \quad (r = 1, 2 \,..\, n)$$

conduit à l'équation séculaire :

$$(2) \qquad \Delta(\varepsilon) = 0$$

qui admet n racines réelles ε_j. A chacune d'elles, correspond un système de coefficients normalisés :

$$c_{1j}\,,\ c_{2j}\ \ldots\ c_{nj}$$

Les racines ε_j peuvent être rangées dans l'ordre :

$$\varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \ldots \qquad < \varepsilon_m < 0 < \varepsilon_{m+1} \ldots \qquad < \varepsilon_n$$

La condition :

$$\varepsilon < 0$$

définit pour la quasi-totalité des hydrocarbures conjugués, les orbitales moléculaires occupées dans l'état fondamental de la molécule.

Dans ces conditions, la charge électrique (des électrons π) au sommet r de la molécule est définie par :

$$(3) \qquad q_r = 2 \sum_{j=1}^{m} c^2_{rj} \qquad (r = 1, 2, \ldots n)$$

les sommations étant étendues à toutes les orbitales moléculaires occupées, en nombre m.

---

* Institut d'Astrophysique, 98 *bis* bd Arago, Paris (XIV[e])

** Institut du Radium, 11, rue Pierre-Curie, Paris (V[e])

L'expression (3) de la charge électrique peut être obtenue directement, en fonction des solutions ε_j du système (1) ; on aura :

$$(4) \qquad q_r = 2 \sum_{j=1}^{m} \left(\frac{\partial \varepsilon_j}{\partial \alpha_r} \right)_{\Delta = 0} = -2 \sum_{j=1}^{m} \frac{\Delta_{rr}(\varepsilon_j)}{\Delta(\varepsilon_j)}$$

où $\Delta_{rr}(\varepsilon)$ est le déterminant mineur relatif à l'élément α_r de Δ, $\Delta'(\varepsilon)$ est la dérivée du polynôme $\Delta(\varepsilon)$.

La somme précédente (4) peut être transformée en une intégrale curviligne dans le plan de la variable complexe z, d'après le théorème général de CAUCHY ([2]) ; il suffit de prendre un contour contenant les racines négatives ε_j à son intérieur, et constitué par l'axe imaginaire D et une demi-circonférence C de grand rayon ; alors :

$$(5) \qquad \sum_{j=1}^{m} \frac{\Delta_{rr}(\varepsilon_j)}{\Delta'(\varepsilon_j)} = \frac{1}{2\pi i} \int_{C+D} \frac{\Delta_{rr}(z)}{\Delta(z)}\, dz$$

Chaque terme du premier membre représente bien le résidu relatif au pôle j de la fraction rationnelle du second membre.

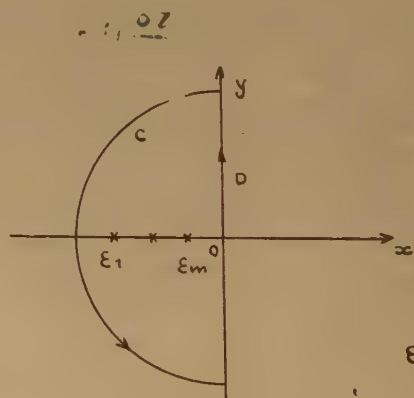


Figure 1.

Ce résultat est valable quel que soit l'ordre de multiplicité des racines ε_j.

La charge électrique peut donc s'écrire :

$$(6) \qquad q_r = \frac{1}{\pi i}\int_{C+D} \frac{\Delta_{rr}(z)}{\Delta(z)}\, dz = \frac{1}{\pi i}\int_{C} + \frac{1}{\pi i}\int_{D}$$

Pour $|z|$ très grand :

$$\frac{\Delta_{rr}(z)}{\Delta(z)} \sim \frac{1}{z}$$

$$\int_{C} \frac{\Delta_{rr}(z)}{\Delta(z)}\, dz = \pi i$$

Il reste :

$$(7) \qquad q_r = 1 + \frac{1}{\pi i}\int_{D} \frac{\Delta_{rr}(z)}{\Delta(z)}\, dz$$

L'intégrale étant prise le long de l'axe imaginaire ; en posant : $z = iy$, il vient finalement :

$$(8) \qquad q_r = 1 + \frac{1}{\pi} . \mathrm{I}.$$

en désignant par I l'intégrale :

$$(9) \qquad \mathrm{I} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Delta_{rr}(iy)}{\Delta(iy)}\, dy.$$

Le calcul de cette intégrale nécessite la décomposition de la fraction rationnelle en éléments simples à partir des racines de l'équation $\Delta(z) = 0$.

Nous allons montrer qu'il est possible cependant d'obtenir des résultats pratiques importants sans effectuer le calcul complet de l'intégrale I, que nous appellerons, pour abréger, *intégrale de charge*.

2. Proprietés générales de l'intégrale de charge.

a) Il est bien évident que *cette intégrale a un sens quel que soit le degré du polynôme* $\Delta(z)$; on peut écrire :

$$\Delta(z) = a_0 + a_1 z + \dots + a_n z^n = \mathrm{A} + \mathrm{B}z$$
$$\Delta_{rr}(z) = b_0 + b_1 z + \dots b_{n-1} z^{n-1} = \mathrm{C} + \mathrm{D}z$$

A, B, C et D étant des polynômes contenant uniquement des termes de degré pair.

On aura en substituant :

$$\mathrm{I} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{C} + iy\,.\,\mathrm{D}}{\mathrm{A} + iy\,.\,\mathrm{B}}\, dy$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{AC} + \mathrm{BD}\,.\,y^2}{\mathrm{A}^2 + \mathrm{B}^2\,.\,y^2}\,.\, dy + i \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{(\mathrm{AD} - \mathrm{BC})\; y\; dy}{\mathrm{A}^2 + \mathrm{B}^2\, y^2}$$

La deuxième intégrale est nulle, au sens de CAUCHY et il reste :

$$(10) \qquad \mathrm{I} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{AC} + \mathrm{BD}\, y^2}{\mathrm{A}^2 + \mathrm{B}^2\, y^2}\,.\, dy$$

On voit facilement que le dénominateur et le numérateur de la fraction sont respectivement de degré $2\,n$ et $(2\,n - 2)$.

b) L'intégrale I est nulle lorsque les polynômes $\Delta(z)$ *et* $\Delta_{rr}(z)$ *présentent uniquement des termes de même parité.*

Ce sera le cas pour une molécule représentée par une chaîne ouverte de carbones (par exemple le butadiène) ou par un polygone d'un nombre pair de sommets (par exemple le benzène) ou encore par un polygone d'un nombre pair de côtés lié à une chaîne ouverte (par exemple le styrolène) ; on aura :

$$\Delta(z) = a_0 + a_2 z^2 + \dots + a_{2n} z^{2n}$$
$$\Delta_{rr}(z) = b_1 z + b_3 z^3 + \dots + b_{2n-1} z^{2n-1}$$

quel que soit le sommet considéré ; les résultats s'expriment simplement à l'aide des polynômes de TCHEBYCHEF :

$$\mathrm{T}_p(z) = \frac{\sin\,(p+1)\,\theta}{\sin\,\theta}, \quad z = 2\cos\theta.$$

Avec les notations précédentes :

$$\mathrm{A} = a_0 - a_2 y^2 + \dots \qquad \mathrm{B} = 0$$
$$\mathrm{C} = 0 \qquad \mathrm{D} = b_1 - b_3 y^2 + \dots$$

Ainsi l'intégrale I est nulle, et :

$$(11) \qquad q_r = 1.$$

Ce résultat est en parfait accord avec l'expérience, la charge électrique due aux électrons π étant sensiblement unitaire sur tous les carbones d'un hydrocarbure conjugué habituel, éthylénique ou benzénique.

c) L'intégrale de charge n'est pas nulle dans les hydrocarbures conjugués non alternants, c'est-à-dire contenant un polygone à un nombre impair de sommets. Dans ces conditions, lorsque cette intégrale est positive, la charge électrique du carbone correspondant est supérieure à l'unité et lorsque l'intégrale est négative, la charge doit être inférieure à l'unité.

Il en résulte que la considération des ces intégrales doit permettre, en principe, la détermination du signe de la charge nette des carbones dans les hydrocarbures non alternants et qu'éventuellement la comparaison de la valeur relative de ces intégrales pour les différentes positions doit même permettre la comparaison de la valeur relative des charges sur

ces positions. Le procédé doit donc permettre de prévoir, par exemple, la *direction du moment dipolaire* lorsque la symétrie de la molécule ne s'oppose pas à son existence.

Parmi les hydrocarbures aromatiques non alternants possédant un moment dipolaire, il faut citer en premier lieu, d'une part les composés fulvéniques et, d'autre part, l'azulène ([3]). Nous allons donc considérer particulièrement ces exemples.

La charge électrique doit être supérieure à l'unité pour le carbone extracyclique et inférieure à l'unité sur tous les autres carbones. La molécule doit donc posséder un moment dipolaire dirigé vers le cycle.

Ce résultat essentiel est confirmé par l'expérience. D'autre part, les valeurs relatives des charges obtenues par ce procédé sont en accord avec les résultats du calcul précis, correspondant à la résolution de l'équation séculaire, qui sont représentés sur la figure 1 *a*.

3. Les composés fulvéniques.

a) *Le fulvène.* — On a l'équation séculaire :

$$\Delta(z) = z\,C_5 - T_4$$

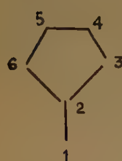


Fig. 2

avec :

$$C_5 = T_5 - T_3 + 2$$

les mineurs principaux sont :

$$\Delta_{11} = C_5 = T_5 - T_3 + 2$$
$$\Delta_{22} = T_1\ T_4$$
$$\Delta_{33} = \Delta_{66} = T_5$$
$$\Delta_{44} = \Delta_{55} = T_1\ T_4 - T_1\ T_2$$

Avec les notations précédentes :

$$\Delta(iy) = -y^6 - 6y^4 - 8y^2 - 1 + 2\,iy$$
$$\Delta_{11}(iy) = 2 + iy\,(y^4 + 5y^2 + 5)$$
$$\Delta_{22}(iy) = iy(1 + 3y^2 + y^4)$$
$$\Delta_{33}(iy) = iy(3 + 4y^2 + y^4)$$
$$\Delta_{44}(iy) = iy(2 + 4\,y + y^4)$$

c'est-à-dire :

$$A = -(1 + 8y^2 + 6y^4 + y^6) \qquad B = 2$$

$C_1 = 2$	$D_1 = y^4 + 5y^2 + 5$
$C_2 = 0$	$D_2 = y^4 + 3y^2 + 1$
$C_3 = 0$	$D_3 = y^4 + 4y^2 + 3$
$C_4 = 0$	$D_4 = y^4 + 4y^2 + 2$
$AC_1 + BD_1\,y^2$	$= -2\,(y^4 + 3y^2 + 1)$
$AC_2 + BD_2\,y^2$	$= 2\,y^2\,(y^4 + 3y^2 + 1)$
$AC_3 + BD_3\,y^2$	$= 2\,y^2\,(y^4 + 4y^2 + 3)$
$AC_4 + BD_4\,y^2$	$= 2\,y^2\,(y^4 + 4y^2 + 2)$

On peut donc écrire immédiatement pour les divers sommets :

$$I_1 < 0$$
$$0 < I_2 < I_4 < I_3.$$

et par conséquent :

$$q_1 < 1$$
$$1 < q_2 < q_4 < q_3.$$

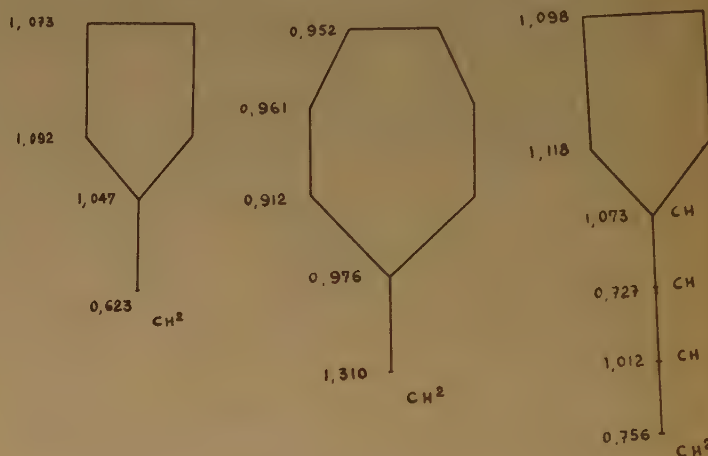


Fig. 3

(*a*) *Fulvène* (*b*) *Heptafulvène* (*c*) *Vinylfulvène*
Distribution des charges électriques.
(Approximation classique de la méthode des orbitales molécul.).

b) *Heptafulvène.* — Dans ce cas, on aura :

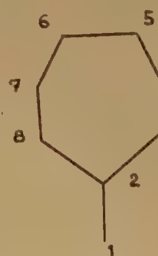


Fig. 4

$$\Delta(z) = zC_7 - T_6 = T_8 - zT_5 + 2z$$
$$\Delta_{11}(z) = C_7 = T_7 - T_5 + 2$$
$$\Delta_{22}(z) = T_1\ T_6$$
$$\Delta_{33}(z) = \Delta_{88} = T_7$$
$$\Delta_{44}(z) = \Delta_{77} = T_4\ T_3 - T_1\ {}^2T_3$$
$$\Delta_{55}(z) = \Delta_{66} = T_4\ T_3 - T_1\ T_2^2$$

On peut écrire :

$$\Delta(iy) = A(y^2) + 2\,iy$$
$$\Delta_{11}(iy) = 2 - iy\,.\,D_1\,(y^2)$$
$$\Delta_{22}(iy) = -iy\,.\,D_2(y^2) \quad \text{etc...}$$

A et D étant des polynômes en y^2 à coefficients positifs.

On déduit, sans grands calculs :

$$AC_1 + BD_1y^2 = 2(y^6 + 5y^4 + 6y^2 + 1)$$
$$AC_2 + BD_2y^2 = -2y^2(y^6 + 5y^4 + 6y^2 + 1)$$
$$AC_3 + BD_3y^2 = -2y^2(y^6 + 6y^4 + 10y^2 + 4)$$
$$AC_4 + BD_4y^2 = -2y^2(y^6 + 6y^4 + 9y^2 + 2)$$
$$AC_5 + BD_5y^2 = -2y^2(y^6 + 6y^4 + 9y^2 + 3)$$

On obtient ainsi :

$$I_1 > 0$$
$$0 > I_2 > I_4 > I_5 > I_3$$

donc :

$$q_1 > 1$$
$$1 > q_2 > q_4 > q_5 > q_3$$

Les écarts à l'unité sont de sens contraire à ceux obtenus dans l'exemple précédent et les valeurs relatives des charges en accord de nouveau avec les résultats des calculs précis (fig. 1 *b*).

c) Considérons un des cas précédents dans lequel on allongerait la chaîne conjuguée extracyclique, par exemple le *vinylfulvène*.

On trouve dans ce cas :

$$\Delta = T_3C_5 - T_2T_4$$

et les mineurs principaux :



Fig. 5

$$\Delta_{11} = T_2C_5 - T_1T_4$$
$$\Delta_{22} = T_1(T_1C_5 - T_4)$$
$$\Delta_{33} = T_2C_5$$
$$\Delta_{44} = T_3T_4$$
$$\Delta_{55} = \Delta_{88} = T_7$$
$$\Delta_{66} = \Delta_{77} = T_3T_4 - T_1T_2^2 = T_1T_6 - T_2T_3 .$$

En opérant comme précédemment, on peut vérifier, sans grands calculs, à l'aide de l'expression $AC + BDy^2$, pour les sommets cycliques :

$$0 < I_4 < I_6 < I_5$$

ou :

$$1 < q_4 > q_6 < q_5$$

Sur la chaîne extracyclique, on trouverait de même :

$$I_3 < I_1 < 0 < I_2$$

c'èst-à-dire :

$$q_3 < q_1 < 1 < q_2$$

Tous les sommets du cycle ont une charge supérieure à l'unité, mais une alternance des charges apparaît sur la chaîne extracyclique. Les résultats sont en accord avec ceux des calculs complets (fig. 1 *c*)

d) *Propriétés générales des composés fulvéniques.*

Nous allons démontrer que d'une manière générale :

1) les écarts de la charge électrique par rapport à l'unité sont de même sens pour tous les sommets du polygone, quelle que soit la longueur de la chaîne qui lui est attachée ;

2) quand le nombre de sommets du polygone augmente de deux, ces écarts sont inversés ;

3) les écarts sont alternés sur les différents carbones de la chaîne, dont l'extrémité porte toujours une charge électrique inverse de celle des carbones cycliques.

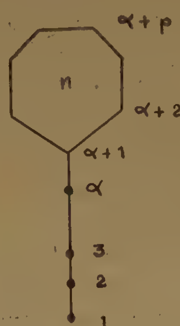


Fig. 6

Considérons pour cela une chaîne linéaire de α sommets, liée à un polygone à $n = (2p - 1)$ sommets numérotés $\alpha + 1, \alpha + 2, \ldots, \alpha + p$ .... Comme nous excluons dans cet article le cas des radicaux libres, α est également impair. Dans ces conditions, l'équation séculaire s'écrit :

$$\Delta = T_\alpha C_n - T_{\alpha-1}T_{n-1}$$

avec :

$$C_n = T_n - T_{n-2} + 2$$

Les mineurs principaux s'écrivent de même, en remplaçant pour simplifier Δ_{rr} par Δ_r :

$$\Delta_1 = T_{\alpha-1}C_n - T_{\alpha-2}T_{n-1}$$
$$\Delta_2 = T_1(T_{\alpha-2}C_n - T_{\alpha-3}T_{n-1})$$
....
$$\Delta_r = T_{r-1}(T_{\alpha-r}C_n - T_{\alpha-r-1}T_{n-1})$$
....
$$\Delta_{\alpha-1} = T_{\alpha-2}(T_{-1}C_n - 1.T_{n-1})$$
$$\Delta_\alpha = T_{\alpha-1}C_n.$$
$$\Delta_{\alpha+1} = T_\alpha T_{n-1}$$
$$\Delta_{\alpha+2} = T_{n+\alpha-1} = T_\alpha T_{n-1} - T_{\alpha-1}T_{n-2}$$
$$\Delta_{\alpha+3} = T_\alpha T_{n-1} - T_{\alpha-1}T_1T_{n-3};$$
....
$$\Delta_{\alpha+p} = T_\alpha T_{n-1} - T_{\alpha-1}T_{p-2}T_{n-p}$$

On peut écrire :

$$\Delta = T_\alpha(T_n - T_{n-2}) - T_{\alpha-1}T_{n-1} + 2T_\alpha$$

ou :

$$\Delta = H_{n+\alpha} + 2T_\alpha$$

pour les sommets cycliques :

$$\Delta_{\alpha+p} = K_{n+\alpha-1}$$

et pour les sommets de la chaîne :

$$\Delta_r = G_{n+\alpha-1} + 2S_{\chi-1}$$

H, K, G et S étant des polynômes en z de degré égal à leur indice.

Posons :

$$\Delta(z) = A + Bz$$
$$\Delta_r(z) = C + Dz$$

et :

$$N(z) = AC - BD\ z^2$$

La quantité $A^2 + B^2y^2$ étant positive, le signe de l'intégrale I dépend seulement de celui de l'expression :

$$N(iy) = AC + BD\ y^2$$

Pour les *sommets du polygone*, on a :

$$A = H_{n+\alpha} = T_\alpha\ (T_n - T_{n-2}) - T_{\alpha-1}\ T_{n-1}$$
$$Bz = 2\ T_\alpha$$
$$C = 0$$
$$Dz = K_{n+\alpha-1} = T_\alpha\ T_{n-1} - T_{\alpha-1}\ T_{p-2}\ T_{n-p}$$

d'où :

$$N(z) = -BDz^2 = -2\ T_\alpha\ K_{n+\alpha-1}$$

$N(z)$ est un polynôme en z de degré $(n + 2\alpha - 1)$; pour un polygone contenant un nombre déterminé n de sommets, le signe de $N(iy)$ dépend seulement de α, et comme α varie de deux en deux dans les composés étudiés ici, il ne change pas quel que soit le nombre de carbones de la chaîne.

Par contre, $N(iy)$ change de signe à chaque fois que n varie de deux unités, si bien que les charges électriques portées par les différents sommets du polygone sont alternativement toutes supérieures à 1, ou toutes inférieures à 1. Ainsi, si $n = 5$, $N(iy)$ a tous ses coefficients positifs, et les charges sont plus grandes que 1. C'est l'inverse si $n = 7$.

Comparons maintenant deux sommets voisins $\alpha + p$ et $\alpha + p + 1$ du polygone ; pour cela, il suffit de calculer la différence :

$$\begin{aligned}\delta(z) &= N_p(z) - N_{p+1}(z) \\ &= -2\ T_\alpha\ [T_{\alpha-1}\ T_{p-1}\ T_{n-p-1} - T_{\alpha-1}\ T_{p-2}\ T_{n-p}] \\ &= 2\ T_\alpha\ T_{\alpha-1}\ [T_{n-p}\ T_{p-2} - T_{n-p-1}\ T_{p-1}] \\ &= 2\ T_\alpha\ T_{\alpha-1}\ \frac{U_{n-2p+2} - U_{n-2p}}{4\sin^2\theta} \\ &= -2\ T_\alpha\ T_{\alpha-1}\ T_{n-2p}\end{aligned}$$

en vertu de l'identité :

$$T_p\ T_q = \frac{U_{p-q} - U_{p+q+2}}{4\sin^2\theta} \qquad (U_n = 2\cos n\theta)$$

Cette dernière expression montre que les charges augmentent et diminuent alternativement quand on passe d'un sommet à l'autre du polygone. Ces variations sont indépendantes de α et s'inversent avec les écarts, quand le nombre de côtés du polygone augmente de deux.

Pour les *sommets situés sur la chaîne*, on a :

$$A = H_{n+\alpha} = T_\alpha\ (T_n - T_{n-2}) - T_{\alpha-1}\ T_{n-1}$$
$$Bz = 2\ T_\alpha$$
$$C = 2\ T_{r-1}\ T_{\alpha-r}$$
$$Dz = T_{r-1}\ T_{\alpha-r}\ (T_n - T_{n-2}) - T_{r-1}\ T_{\alpha-r-1}\ T_{n-1}$$

On en déduit, aux facteur deux près :

$$\begin{aligned}N(z) = AC - BDz^2 &- T_{r-1}T_{\alpha-r}T_\alpha(T_n - T_{n-2}) - T_{\alpha-1}T_{n-1}T_{r-1}T_{\alpha-r} \\ &- T_\alpha T_{r-1}T_{\alpha-r}\ (T_n - T_{n-2}) + T_\alpha\ T_{n-1}T_{r-1}T_{\alpha-r-1}\end{aligned}$$

c'est-à-dire :

$$N(z) = T_{n-1}\ T_{r-1}\ (T_\alpha\ T_{\alpha-r-1} - T_{\alpha-1}\ T_{\alpha-r})$$

En tenant compte de l'identité précédente, il vient :

$$N(z) = T_{n-1}\ T_{r-1} \left| \frac{U_{r+1} - U_{r-1}}{4\sin^2\theta} \right|$$
$$= T_{n-1}\ T_{r-1}\ T_{r-1} \qquad T_{n-1}\ T^2_{r-1}$$

Par suite l'expression : $N(iy)$ change de signe quand r augmente de une unité ; c'est-à-dire quand on passe d'un sommet à l'autre.

On aura, en somme :

$$\ldots\ldots\ldots\ I_5 < I_3 < I_1 < 0 < I_2 < I_4 \ldots\ldots\ldots$$

ou :

$$q_5 < q_3 < q_1 < 1 < q_2 < q_4 \ldots\ldots\ldots$$

(il n'est pas possible de comparer $|I_1|$ et $|I_2|$) si n est multiple de quatre plus un (cas du pentagone), et :

$$\ldots\ldots\ldots\ I_5 > I_3 > I_1 > 0 > I_2 > I_4 \ldots\ldots\ldots$$

ou :

$$\ldots\ldots\ldots\ q_5 > q_3 > q_1 > 1 > q_2 > q_4 \ldots\ldots\ldots$$

si n est multiple de quatre moins un (cas de l'heptagone).

4. L'azulène.

On trouve dans ce cas :

$$\Delta = T_{10} - T_8 - T_3\ T_5 - 2 + 2\ (T_3 + T_4)$$

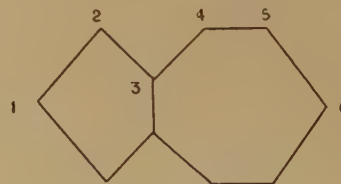


Fig. 7

et les mineurs principaux :

$$\Delta_{11} = T_9 - T_1^2\ T_5 + 2\ T_1^2$$
$$\Delta_{22} = T_9 - T_2\ T_5 + 2\ T_2$$
$$\Delta_{33} = T_9$$
$$\Delta_{44} = T_9 - T_3\ T_4 + 2\ T_4$$
$$\Delta_{55} = T_9 - T_1\ T_3^2 + 2\ T_1\ T_3$$
$$\Delta_{66} = T_9 - T_2^2\ T_3 + 2\ T_2^2$$

En écrivant comme précédemment :

$$\Delta(z) = A + z\ B.$$
$$\Delta_{rr}(z) = C + z\ D.$$

et formant l'expression :

$$N(z) = AC - BDz^2$$

telle que :

$$N(iy) = AC + BDy^2$$

On aura :

$$A = T_{10} - T_8 - T_3\ T_5 - 2$$
$$Bz = 2(T_3 + T_5)$$

pour un sommet du pentagone :

$$C = 2\ T_\alpha\ T_{2-\alpha}$$
$$Dz = T_9 - T_5\ T_\alpha\ T_{2-\alpha} \qquad \alpha = 0,\ 1$$

pour un sommet de l'heptagone :

$$C = 2\ T_\alpha\ T_{4-\alpha}$$
$$Dz = T_9 - T_3\ T_\alpha\ T_{4-\alpha} \qquad \alpha = 0,\ 1,\ 2.$$

Pour un sommet du pentagone, on aura donc, à un facteur deux près :

$$N(z) = T_\alpha\ T_{2-\alpha}\ (T_{10} - T_8 - T_3\ T_5 - 2) - (T_3 + T_5)$$
$$.\ (T_9\ T_5\ T_\alpha\ T_{2-\alpha}) = T_\alpha\ T_{2-\alpha}\ [T_{10} - T_8 + T_5^2 - 2]$$
$$- T_1\ T_4\ T_9$$

Il est bien évident que l'expression $N(iy)$ a tous ses coefficients positifs.

De plus, pour le sommet (1) :

$$\alpha = 1 \qquad T_\alpha\ T_{2-\alpha} = T_1^2 = z^2$$

pour le sommet (2) :

$$\alpha = 0 \qquad T_\alpha\ T_{2-\alpha} = T_2 = z^2 - 1$$

pour le sommet (3) :

$$T_\alpha = 0$$

On aura donc :

$$0 < N_3\ (iy) < N_1\ (iy) < N_2\ (iy)$$

c'est-à-dire :

$$0 < I_3 < I_1 < I_2$$

ou pour les charges électriques :

$$1 < q_3 < q_1 < q_2$$

Pour un sommet de l'heptagone, on aura de même, au facteur deux près :

$$N(z) = T_\alpha\ T_{4-\alpha}\ (T_{10} - T_8 - T_3\ T_5 - 2) - (T_3 + T_5)$$
$$(T_9 - T_3\ T_\alpha T_{4-\alpha}) = T_\alpha T_{4-\alpha}\ (T_{10} - T_8 + T_3^2 - 2) - T_1 T_4 T_9$$

Pour $\alpha = 0$, sommet (4), cette expression s'écrit :

$$N(z) = T_4\ [T_{10} - T_8 + T_3^2 - 2 - T_1\ T_9]$$
$$= T_4\ [-2\ T_8 + T_3^2 - 2]$$

et $N(iy)$ a tous ses coefficients négatifs.

En comparant pour les autres sommets le facteur $T_\alpha\ T_{4-\alpha}$, on trouve :

$\alpha = 0$ sommet (4)

$$T_\alpha\ T_{4-\alpha} = T_4 = z^4 - 3\ z^2 + 1$$

$\alpha = 1$ sommet (5)

$$T_\alpha\ T_{4-\alpha} = T_1\ T_3 = z^4 - 2\ z^2$$

$\alpha = 2$ sommet (6)

$$T_\alpha\ T_{4-\alpha} = T_2^2 = z^4 - 2\ z^2 + 1$$

on aura donc :

$$N_4\ (iy) < N_6\ (iy) < N_5\ (iy) < 0$$

ou :

$$I_4 < I_6 < I_5 < 0$$

ou pour les charges électriques :

$$q_4 < q_6 < q_5 < 1$$

Ces résultats sont en accord avec le calcul qui fournit pour diagramme des charges (approximation classique) :

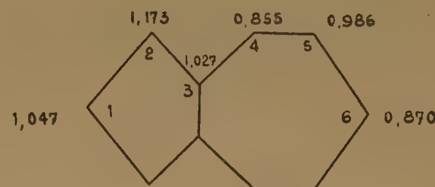


Fig. 8

Signalons que l'existence d'un moment dipolaire dans l'azulène a également été confirmée expérimentalement.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Pour un exposé général de la méthode voir B. Pullman et A. Pullman. — *Les théories électroniques de la Chimie organique*, Masson éditeur, Paris, 1952, chap. IV.

(2) C. A. Coulson et H. C. Longuet-Higgins. — *Proc. Roy. Soc.*, 1947, **191**, 39.

(3) Pour un exposé général du problème des moments dipolaires des hydrocarbures conjugués, les résultats des calculs effectués par la méthode des orbitales moléculaires et les résultats expérimentaux, voir réf. 1, chap. VII.

COMPLÉMENTS SUR LE CALCUL DU DIAMAGNÉTISME DES COMPOSÉS AROMATIQUES

par M. MAYOT*, G. BERTHIER** et B. PULLMAN**

Manuscrit reçu le 14-1-53

RÉSUMÉ

Les auteurs indiquent un procédé simplifié pour le calcul de l'anisotropie diamagnétique des composés aromatiques. Ils démontrent aussi quelques théorèmes généraux concernant la valeur de l'anisotropie dans différents groupes d'hydrocarbures.

1. Expressions de la susceptibilité diamagnétique.

Le calcul de la susceptibilité diamagnétique par la méthode des orbitales moléculaires s'effectue à partir des racines de l'équation séculaire définissant les fonctions d'onde en présence de champ magnétique (théorie de LONDON) [1].

Le premier membre de cette équation :

(1) $$D(\varepsilon, \omega) = 0$$

est une fonction paire de la quantité $\omega = k\mathrm{H}$ proportionnelle au champ magnétique. (Il peut se décomposer en deux ou plusieurs autres termes qui ne soient plus des fonctions paires de ω.)

Les différents niveaux d'énergie entre lesquels les électrons π peuvent être distribués, sont donnés par les racines ε_j de l'équation en ε précédente, qui sont des fonctions du champ magnétique H par l'intermédiaire du paramètre ω. La variable ε équivaut ici à la quantité désignée par $-y\beta$ dans nos articles antérieurs [2] ; β étant une grandeur négative, nous supposerons pour simplifier l'écriture qu'on a choisi comme unité d'énergie la valeur absolue $|\beta|$ de l'intégrale d'échange attribuée à la liaison-type C-C, de telle sorte que l'équation (1) se déduit de l'équation en y correspondante en y remplaçant simplement y par ε ; les résultats numériques sont alors à multiplier par $-\beta$. Aux niveaux d'énergie ε_j, occupés chacun par ν_j électrons ($\nu_j = 0$, 1 ou 2), correspond une susceptibilité diamagnétique :

(2) $$\Delta K = -\sum_j^m \nu_j \left(\frac{\partial^2 \varepsilon_j}{\partial H^2}\right)_{H=0} = -\sum_j^m \nu_j\, k^2 \left(\frac{\partial^2 \varepsilon_j}{\partial \omega^2}\right)_{\omega=0}$$

qui représente la contribution provenant de la délocalisation des électrons π.

En général, ω est faible et l'on peut écrire :

(3) $$D(\varepsilon, \omega) = D_0(\varepsilon) + \omega\, D_1(\varepsilon) + \omega^2\, D_2(\varepsilon) + \dots$$

avec $D_1(\varepsilon) = 0$ le plus souvent, et :

(4) $$D_2(\varepsilon) = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 D}{\partial \omega^2}\right)_{\omega=0}$$

En développant ε suivant les puissances croissantes de ω, on trouve immédiatement :

(5) $$\Delta K = \sum_j^m \nu_j\, k^2\, \frac{D_2(\varepsilon_j)}{D'(\varepsilon_j)}$$

avec :

$$D'(\varepsilon) = \left(\frac{\partial D}{\partial \varepsilon}\right)_{\omega=0}$$

expression dans laquelle ε_j désigne maintenant la valeur prise par chaque racine en l'absence de champ ($\omega = 0$).

Dans le cas des hydrocarbures conjugués non radicalaires, la condition $\nu_j = 2$ pour $\varepsilon_j < 0$ et $\nu_j = 0$ pour $\varepsilon_j \geq 0$, suffit presque toujours à définir les orbitales moléculaires occupées dans l'état fondamental de la molécule ; ΔK est alors proportionnel à l'expression :

(6) $$r = \sum_j^m \frac{D_2(\varepsilon_j)}{D'(\varepsilon_j)}$$

que nous appellerons dans la suite de cet article « constante diamagnétique ».

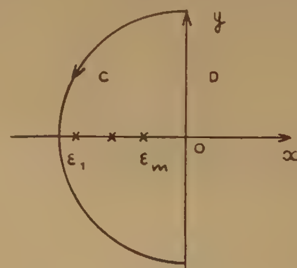


Fig. 1.

La somme précédente (6) peut être transformée en intégrale curviligne dans le plan de la variable complexe z ; d'après le théorème général de CAUCHY, il suffit de prendre un contour contenant les racines ε_j à son intérieur et constitué par l'axe imaginaire D et une demi-circonférence C de rayon suffisamment grand. On a alors :

$$\sum^m \frac{D_2(\varepsilon)}{D'(\varepsilon_j)} = \frac{1}{2\pi i}\int_{C+D} \frac{D_2(z)}{D(z)}\, dz.$$

* Institut d'Astrophysique, 98 *bis*, bd Arago, Paris (XIVe)
** Institut du Radium, 11, rue Pierre-Curie, Paris (Ve)

Chaque terme du premier membre représente bien le résidu de la fraction rationnelle du second membre relativement au pôle ε_j. Ce résultat est valable quel que soit l'ordre de multiplicité des racines ε.

Dans le cas des radicaux libres, l'orbitale de rang m est occupée par un seul électron, et l'on a :

$$(5\ bis)\qquad \Delta K = \sum_{j}^{m-1} 2\, k^2 \frac{D_2\,(\varepsilon_j)}{D'\,(\varepsilon_j)} + k^2 \frac{D_2\,(\varepsilon_m)}{D'\,(\varepsilon_m)}$$

Le calcul pourrait être effectué de façon semblable en remplaçant dans le contour précédent l'axe D par une droite D' parallèle à D et séparant la racine ε_m à gauche ; il y aurait lieu ensuite de calculer séparément la contribution de ε_m.

La constante diamagnétique peut donc s'écrire, d'une manière générale :

$$(8)\qquad r = \frac{1}{2\pi i}\int_{C+D} \frac{D_2\,(z)}{D\,(z)}\, dz.$$

Pour (z) très grand, le rapport :

$$\frac{D_2\,(z)}{D\,(z)}$$

est au moins de l'ordre $\frac{1}{z^2}$ et la partie de l'intégrale étendue à la demi-circonférence C est nulle ; il reste :

$$(9)\qquad r = \frac{1}{2\pi i}\int_{D} \frac{D_2\,(z)}{D\,(z)}\, dz$$

L'intégrale étant prise le long de l'axe imaginaire, en posant $z = iy$, il vient finalement :

$$(10)\qquad r = \frac{1}{2\pi}\int_{D} \frac{D_2\,(iy)}{D\,(iy)}\, dy = \frac{1}{2\pi}\,.\, I$$

Le calcul numérique de cette intégrale peut s'effectuer :

a) à partir des racines de l'équation :

$$D\,(z) = 0$$

en décomposant la fraction en éléments simples ; le degré de $D_2(z)$ est, en général, beaucoup moins élevé que celui de $D(z)$. On est ramené à des intégrales de la forme :

$$A_n = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dy}{(y^2 + a^2)^n} = \frac{\pi}{a^{2n-1}}\, \frac{1.3.\ldots.(2\,n - 3)}{2.4.\ldots.(2\,n - 2)}$$

ainsi qu'on le verra dans la suite.

b) par une méthode d'approximation appropriée.

Ecrivons :

$$D\,(z) = a_0 + a_1\, z + \ldots + a_n\, z^n = A + Bz$$

$$D_2\,(z) = b_0 + b_1\, z + \ldots + b_p\, z^p = M + Nz$$

A, B, M et N étant des polynômes contenant des termes de degré pair.

On aura en substituant dans l'intégrale :

$$(11)\qquad I = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{M + iy.N.}{A + iy\, B}\, dy =$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{AM + BNy^2}{A^2 + B^2y^2}\, dy + i\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{(AN - BM)\, y\, dy}{A^2 + B^2y^2}$$

La deuxième intégrale est nulle, au sens de CAUCHY, et il reste :

$$(12)\qquad I = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{AM + BN\, y^2}{A^2 + B^2\, y^2}\, dy$$

2. Exemples.

a) *Benzène.*

On trouve :

$$D = C_6 = T_6 - T_4 - 2\cos\omega.$$

$$\frac{\partial^2 D}{\partial\, \omega^2} = 2\cos\omega.$$

$$D_2 = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 D}{\partial \omega^2}\right)_0 = 1.$$

Il vient :

$$r = \frac{1}{2\,\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{D_2\,(iy)}{D\,(iy)}\, dy = \frac{1}{2\,\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{D\,(iy)}\, dy$$

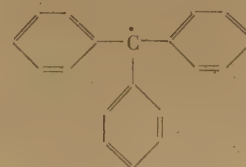
$$D\,(z) = (z^2 - 1)^2\,(z^2 - 4).$$

$$D\,(iy) = -\,(y^2 + 1)^2\,(y^2 + 4).$$

et :

$$r = -\frac{1}{2\,\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dy}{(y^2 + 1)^2\,(y^2 + 4)} = -\frac{1}{18}$$

b) *Triphénylméthyle.*



Dans ce cas, l'équation séculaire se décompose en trois équations qui s'écrivent :

$$D_\alpha = zC_6 - (1 + 2\cos\alpha)\, T_5 = 0$$

avec $\alpha = 0$ et $\pm \frac{2\,\pi}{3}$.

D_α se réduit à zC_6 pour $\alpha = \pm \frac{2\,\pi}{3}$.

Si on écrit pour l'équation complète :

$$D = A\, B\, C$$

on aura :

$$\frac{\partial^2 D}{\partial \omega_0^2} = AB\,.\,\frac{\partial^2 C}{\partial \omega_0^2} + BC\,.\,\frac{\partial^2 A}{\partial \omega_0^2} + AC\,.\,\frac{\partial^2 B}{\partial \omega_0^2}$$

puisque :

$$\frac{\partial A}{\partial \omega_0} = \frac{\partial B}{\partial \omega_0} = \frac{\partial C}{\partial \omega_0} = 0$$

et :

$$\frac{D^2}{D} = \frac{A_2}{A} + \frac{B_2}{B} + \frac{C_2}{C}$$

On peut donc additionner les contributions relatives à chacune des équations :

$$A = 0 \quad B = 0 \quad C = 0$$

On a :

$$A_2 = B_2 = C_2 = +z$$

$$A = +z(z^2 - 1)(z^4 - 8z^2 + 13)$$

$$B = C = +z(z^2 - 1)^2(z^2 - 4)$$

La racine $z = 0$ qui correspond au niveau $\varepsilon = 0$ occupé par un seul électron, n'apporte pas de contribution au diamagnétisme, et il reste :

$$\frac{A_2(iy)}{A(iy)} = -\frac{1}{(y^2+1)(y^4+8y^2+13)}$$

$$\frac{B_2(iy)}{B(iy)} = \frac{C_2(iy)}{C(iy)} = -\frac{1}{(y^2+1)^2(y^2+4)}$$

Les intégrales relatives aux facteurs B et C donnent la même valeur que le benzène ; il suffit d'évaluer, par le même procédé :

$$r_a = -\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{dy}{(y^2+1)(y^4+8y^2+13)}$$

on trouve :

$$r_a = -0{,}0205.$$

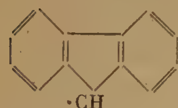
et en définitive :

$$r = r_a - \frac{1}{18}.2 = -0{,}1316$$

ou :

$$\frac{r}{r_{Benz}} = 2{,}369.$$

c) *Fluorényle.*



Dans ce composé à $(2n+1)$ sommets, les $(2n+1)$ électrons se répartissent de la façon suivante: $2n$ électrons occupent par paires les n niveaux les plus bas, le $(2n+1)^{me}$ électron occupe seul le $(n+1)^{me}$ niveau.

Du fait que le fluorényle possède un cycle pentagonal, le $(n+1)^{me}$ niveau n'est pas $\varepsilon = 0$, et sa contribution au diamagnétisme n'est pas nulle.

Les niveaux correspondant aux orbitales occupées sont :

— 2,4687 ⇅ — 1,8912 ⇅ — 1,4142 ⇅

— 1,2931 ⇅ — 1 ⇅ — 0,7046 ⇅ — 0,1811 ↑

La constante r définie précédemment s'écrira :

$$r = \sum_{j=1}^{6}\frac{D_2(\varepsilon_j)}{D'(\varepsilon_j)} + \frac{1}{2}\frac{D_2(\varepsilon_7)}{D'(\varepsilon_7)}$$

Il faut calculer séparément la contribution de ε_7 ; la somme peut être transformée comme précédemment en intégrale curviligne en modifiant le contour, ou mieux en considérant une équation admettant seulement les six racines utiles.

d) *Anthracène.*



Pour certains composés (acènes, *p*-polyphényles, etc...) à symétrie centrale, l'équation séculaire se décompose en deux autres et les contributions des niveaux correspondant à chacune des deux équations (symétrique et antisymétrique) sont identiques.

Il suffit pour cela que ces équations aient des racines deux à deux opposées et si on écrit :

$$D = S . A$$

on aura :

$$\frac{D_2}{D} = \frac{S_2}{S} + \frac{A_2}{A}$$

et les deux intégrales correspondant à chaque facteur :

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{S_2(iy)}{S(iy)}dy \quad \text{et} \quad \int_{-\infty}^{+\infty}\frac{A_2(iy)}{A(iy)}dy$$

seront identiques et se réduisent à leurs parties réelles.

Pour l'anthracène, en particulier :

$$S = T_7 - T_5 - T_1T_4 - 2T_1\cos\omega + 2T_4\cos\frac{\omega}{2} + 2\cos\frac{3\omega}{2}$$

$$A = T_7 - T_5 - T_1T_4 - 2T_1\cos\omega - 2T_4\cos\frac{\omega}{2} - 2\cos\frac{3\omega}{2}$$

e) *Biphénylène.*



Bien que ce corps possède une symétrie centrale, les deux équations séculaires provenant de la décomposition, n'ont plus leurs racines opposées et donnent des intégrales différentes :

On trouve :

$$S = T_6 - 2T_4 - 2\cos\left(\omega_6 + \frac{\omega_4}{2}\right) - 2\cos\omega_6 - 2T_4\cos\frac{\omega_4}{2}$$

$$A = T_6 - 2T_4 + 2\cos\left(\omega_6 + \frac{\omega_4}{2}\right) - 2\cos\omega_6 + 2T_4\cos\frac{\omega_4}{2}$$

par suite :

$$S_0 = T_6 - 4T_4 - 4$$

$$A_0 = T_6$$

f) Plus généralement, pour un schéma formé par trois polygones accolés, les contributions des niveaux appartenant à chacune des deux équations seront

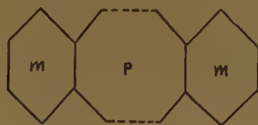


Fig. 2.

égales ou non, selon les parités relatives du nombre de sommets de chaque polygone. L'existence d'une symétrie centrale exigeant que le polygone central ait un nombre pair de côtés ($p = 2\,h$), on a :

$$S = T_{m+h\ \ 2} - T_{m+h\ \ 4} - T_{m\ \ 2}\,T_{h\ \ 2}$$

$$+ (-1)^{m+h\ \ 1}\,2\cos\left(\omega_m + \frac{\omega_p}{2}\right) + (-1)^{m-1}\,2T_{h-2}\cos\omega_m$$

$$+ (-1)^{h\ \ 1}.\ 2T_{m-2}.\ \cos\frac{\omega_p}{2}$$

$$A = T_{m+h-2} - T_{m+h-4} - T_{m-2}\,T_{h-2}$$

$$+ (-1)^{m+h}\,2\cos\left(\omega_m + \frac{\omega_p}{2}\right) + (-1)^{m-1}\,2T_{h-2}\cos\omega_m.$$

$$+ (-1)^{h}\ 2T_{m-2}\ \cos\frac{\omega_p}{2}$$

Pour que les contributions provenant des deux équations soient égales, il suffit que tous les termes qui demeurent quand on passe de S à A, soient de même parité et que les autres termes qui changent de signe, soient de la parité contraire ; de ces conditions, il résulte que m doit être pair et h impair, c'est-à-dire p pair, mais non multiple de 4, ce qui a lieu en particulier :

$$m = 6 \quad h = 3 \quad (p = 6)$$

et non pour :

$$m = 6 \quad h = 2 \quad (p = 4)$$

3. **Effet de l'allongement des chaînes.**

Le procédé simplifié de calcul que nous venons de proposer permet de démontrer aisément certains théorèmes généraux relatifs à l'évolution de l'anisotropie dans une série de composés apparentés.



Fig. 3.

a) Sur l'exemple représenté ci-dessus, hexagone et chaîne de α sommets, on obtient l'équation séculaire :

$$D_\alpha = T_\alpha\,C_6 - T_{\alpha-1}\,T_5$$

avec :

$$D_0 = C_6$$
$$D_1 = T_1\,C_6 - T_5\ ,\ \text{etc...}$$

On aura :

$$M_2 = \frac{1}{2}\,\frac{\partial^2 D}{\partial \omega^2_0} = T_\alpha.$$

La constante diamagnétique est définie par l'intégrale considérée précédemment ; elle porte sur la fonction :

$$\rho_\alpha\,(z) = \left(\frac{M_2}{D}\right)_\alpha = \frac{T_\alpha}{T_\alpha\,C_6 - T_{\alpha-1}\,T_5}$$

Pour une autre chaîne de β sommets, on aura :

$$\rho_\beta\,(z) = \left(\frac{M_2}{D}\right)_\beta = \frac{T_\beta}{T_\beta\,C_6 - T_{\beta-1}\,T_5}$$

Formons la différence :

$$\rho_\alpha - \rho_\beta = \frac{T_\alpha}{T_\alpha\,C_6 - T_{\alpha-1}\,T_5} - \frac{T_\beta}{T_\beta\,C_6 - T_{\beta-1}\,T_5}$$

$$= \frac{T_5\,(T_{\alpha-1}\,T_\beta - T_\alpha\,T_{\beta-1})}{D_\alpha\ .\ B_\beta}$$

En tenant compte de l'identité :

$$T_{\alpha-1}\,T_\beta - T_\alpha\,T_{\beta-1} = T_{\alpha-\beta}$$

il vient :

$$\rho_\alpha - \rho_\beta = \frac{T_5\,T_{\alpha-\beta-1}}{D_\alpha\,D_\beta}$$

Le signe de l'intégrale correspondant à cette fonction est fixé par le degré des termes de la fraction ; on aura donc :

$$I_1 - I_0 > 0$$
$$I_2 - I_1 < 0$$
$$I_3 - I_2 > 0$$
....
$$I_2 - I_0 > 0$$
$$I_3 - I_1 < 0$$
....

Les signes des différences précédentes changent à chaque augmentation de l'indice.

Avec ces conventions l'intégrale I_0 correspond au benzène ; elle est négative.

On aura donc les résultats représentés sur le graphique ci-contre : la constante diamagnétique oscille de part et d'autre d'une valeur limite ; les écarts à cette valeur vont en diminuant.

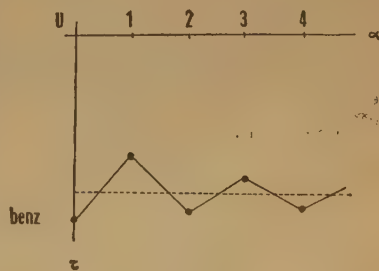


Fig. 4.

Nous pouvons d'ailleurs chercher la valeur limite de l'intégrale :

$$r = \frac{1}{2\pi i} \int_{-i\infty}^{+i\infty} \rho_\alpha(z) \, . \, dz \qquad (z = iy)$$

avec :

$$\rho_\alpha(z) = \frac{T_\alpha}{T_\alpha C_6 - T_{\alpha-1} T_5}$$

lorsque le nombre de sommets α augmente indéfiniment.

On peut écrire puisque la fonction $\rho_\alpha(z)$ est paire :

$$r = \frac{1}{\pi i} \int_0^{i\infty} \rho_\alpha(z) \, dz.$$

Effectuons le changement de variable :

$$z = Z + \frac{1}{Z}$$

$$dz = \left(1 - \frac{1}{Z^2}\right) dZ.$$

il vient, en choisissant la plus petite détermination de Z :

$$r = \frac{1}{\pi i} \int_0^{i} \rho_\alpha(Z) \left(1 - \frac{1}{Z^2}\right) dZ.$$

On peut écrire :

$$\rho_\alpha = \frac{1}{C_6(z) - \dfrac{T_{\alpha-1}}{T_\alpha} T_5(z)}$$

Pour calculer cette expression en Z, il est commode d'écrire :

$$z = 2 \cos \theta \qquad Z = e^{i\theta}$$

alors :

$$C_6 = 2 \cos 6\,\theta - 2 = \frac{(Z^6 - 1)^2}{Z^6}$$

$$T_\alpha = \frac{\sin(\alpha + 1)\,\theta}{\sin \theta}$$

En particulier, le rapport :

$$\frac{T_{\alpha-p}}{T_\alpha} = \frac{Z^{\alpha-p+1} - \dfrac{1}{Z^{\alpha-p-1}}}{Z^{\alpha+1} - \dfrac{1}{Z^{\alpha+1}}} = \frac{(Z^{2\alpha-2p+2} - 1)\, Z^p}{(Z^{2\alpha+2} - 1)}$$

Dans l'intégrale précédente $|Z| < 1$, par suite lorsque α augmente indéfiniment, le rapport :

$$\frac{T_{\alpha-p}}{T_\alpha} \rightarrow Z^p.$$

La valeur limite de r sera donc :

$$r = \frac{1}{\pi i} \int_0^{i} \frac{1}{C_6(Z) - ZT_5(Z)} \left(1 - \frac{1}{Z^2}\right) dZ$$

On a :

$$T_5 = \frac{\sin 6\,\theta}{\sin \theta} = \frac{Z^6 - \dfrac{1}{Z^6}}{Z - \dfrac{1}{Z}} = \frac{Z^{12} - 1}{(Z^2 - 1)\, Z^5}$$

d'où :

$$C_6(Z) - ZT_5(Z) = \frac{(Z^6 - 1)}{Z^6 (Z^2 - 1)} [1 - 2 Z^2 - Z^6].$$

Il vient :

$$r = \frac{1}{\pi i} \int_0^{i} \frac{(Z^2 - 1)^2 . \, Z^4 dZ}{(Z^6 - 1)(1 - 2Z^2 - Z^6)}$$

ou enfin en posant $Z = iv$:

$$r = -\frac{1}{\pi} \int_0^{1} \frac{v^4 (1 + v^2)\, dv}{(v^4 - v^2 + 1)(v^6 + 2v^2 + 1)} = -0{,}0475$$

b) Considérons maintenant deux hexagones liés



Fig. 5.

par une chaîne de α sommets. Le déterminant séculaire s'écrit :

$$D_\alpha = C_6 K_\alpha - T_5 K_{\alpha-1}$$

avec :

$$K_\alpha = C_6 T_\alpha - T_5 T_{\alpha-1}$$

$$K_{\alpha-1} = C_6 T_{\alpha-1} - T_5 T_{\alpha-2}$$

c'est-à-dire :

$$D_\alpha = C_6{}^2 T_\alpha - 2\, C_6 T_5 T_{\alpha-1} + T_5{}^2 T_{\alpha-2}$$

et par suite :

$$(D_2)_\alpha = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 D}{\partial \omega_0^2} = 2\,(C_6 T_\alpha - T_5 T_{\alpha-1})$$

La constante diamagnétique est proportionnelle à l'intégrale de la fonction :

$$\rho = \left(\frac{D_2}{D}\right)_\alpha = \frac{2\,(C_6 T_\alpha - T_5 T_{\alpha-1})}{C_6{}^2 T_\alpha - 2\, C_6 T_5 T_{\alpha-1} + T_5{}^2 T_{\alpha-2}}$$

En particulier pour $\alpha = 0$ (figure ci-dessous), on aura :

$$\rho_0 = \frac{2\, C_6}{C_6{}^2 - T_5{}^2} = \frac{2}{C_6} + \frac{2\, T_5{}^2}{C_6\,(C_6{}^2 - T_5{}^2)}$$

L'intégrale relative à $2/C_6$ représente deux fois la constante du benzène (ici elle est négative) ; l'intégrale relative à la deuxième partie est de signe contraire : la constante r est donc en valeur absolue inférieure à celles des noyaux benzéniques constituants.

Pour comparer deux chaînes quelconques, formons la différence :

$$\rho_\alpha - \rho_\beta = \frac{2(C_6T_\alpha - T_5T_{\alpha-1})}{C_6^2T_\alpha - 2C_6T_5T_{\alpha-1} + T_5^2T_{\alpha-2}} - \frac{2(C_6T_\beta - T_5T_{\beta-1})}{C_6^2T_\beta - 2C_6T_5T_{\beta-1} + T_5^2T_{\beta-2}}$$

Après réduction :

$$\rho_\alpha - \rho_\beta = \frac{2}{D_\alpha \cdot D_\beta}\,[C_6^2T_5(T_\beta T_{\alpha-1} - T_\alpha T_{\beta-1}) - C_6T_5^2(T_\beta T_{\alpha-2} - T_\alpha T_{\beta-2}) + T_5^3(T_{\beta-1}T_{\alpha-2} - T_{\alpha-1}T_{\beta-2})]$$

ou en utilisant l'identité :

$$T_\beta T_{\alpha-h} - T_\alpha T_{\beta-h} = T_{\alpha-\beta-1} \cdot T_{h-1}$$

ou enfin :

$$\rho_\alpha - \rho_\beta = \frac{2T_5T_{\alpha-\beta-1}}{D_\alpha\, D_\beta}\,(C_6^2 - T_1T_5C_6 + T_5^2)$$

L'expression :

$$P(z) = C_6^2 - T_1T_5C_6 + T_5^2 = -2C_6(1 + T_4) + T_5^2$$

est positive pour $z = iy$.

On obtient ainsi le signe de la différence des intégrales I_α, I_β correspondant à ρ_α et ρ_β. En particulier :

$$I_1 - I_0 > 0$$
$$I_2 - I_1 < 0$$
$$I_3 - I_2 > 0$$
....
$$I_2 - I_0 > 0$$
$$I_3 - I_1 < 0$$
....

Ces résultats sont représentés ci-dessous (toutes les intégrales I sont négatives en même temps que I_0).

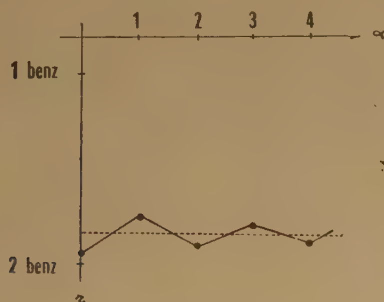


Fig. 6.

Nous pouvons calculer comme précédemment la valeur limite de la constante r lorsque la chaîne s'allonge indéfiniment.

En procédant de façon analogue, on peut écrire :

$$\rho_\alpha = 2\,\frac{C_6 - T_5\,\dfrac{T_{\alpha-1}}{T_\alpha}}{C_6^2 - 2C_6\,T_5\,\dfrac{T_{\alpha-1}}{T_\alpha} + T_5\,\dfrac{T_{\alpha-2}}{T_\alpha}}$$

d'où la valeur limite :

$$\rho_\alpha(Z) = 2\,\frac{C_6 - T_5Z}{C_6^2 - 2C_6T_5Z + T_5^2Z^2} = \frac{2}{C_6 - T_5Z}$$

La constante r correspondante sera donc double de celle obtenue précédemment avec un seul noyau, soit $-0{,}095$.

On peut considérer plus généralement une chaîne liée à deux noyaux quelconques, identiques ou non ; on trouve de la même façon :

$$D_\alpha = A\,T_\alpha - B\,T_{\alpha-1} + C\,T_{\alpha-2}$$

A, B et C étant des polynômes en z, dépendant uniquement des noyaux constituants.

Par suite :

$$(D_2)_\alpha = \frac{1}{2}\,\frac{\partial^2 D}{\partial \omega^2} = A_2T_\alpha - B_2T_{\alpha-1} + C_2T_{\alpha-2}$$

En calculant comme précédemment, la différence $\rho_\alpha - \rho_\beta$, on trouve :

$$\rho_\alpha - \rho_\beta = \frac{T_{\alpha-\beta-1}}{D_\alpha\, D_\beta}\,[(A_2B - AB_2) - z(A_2C - AC_2) + (B_2C - BC_2)] = \frac{T_{\alpha-\beta-1}}{D_\alpha\, D_\beta}\,P(z).$$

On voit que les différences $I_\alpha - I_\beta$ changeront de signe à chaque augmentation de l'unité pour β seul ; les valeurs initiales dépendent du signe de l'expression $P(iy)$, déterminée par les noyaux constituants.

c) Soit enfin le schéma ci-dessous formé par trois hexagones avec chaînes ayant un sommet commun O ; il y a α sommets sur chaque chaîne sans compter O et le sommet du noyau.



Fig. 7.

Le déterminant séculaire se décompose en trois et on trouve :

$$D_\varphi = z\,(T_\alpha C_6 - T_5 T_{\alpha-1}) - (1 + 2\cos\varphi)\,(T_{\alpha-1} C_6 - T_5 T_{\alpha-2})$$

avec :

$$\varphi = 0 \quad \text{et} \quad \pm \frac{2\pi}{3}$$

ce qui donne :

$$D_+ = D_- = z\,(T_\alpha C_6 - T_5 T_{\alpha-1}).$$

$$D_0 = z(T_\alpha C_6 - T_5 T_{\alpha-1}) - 3(T_{\alpha-1} C_6 - T_5 T_{\alpha-2})$$

On aura :

$$(D_2)_+ = (D_2)_- = z\,T_\alpha$$

$$(D_2)_0 = z\,T_\alpha - 3\,T_{\alpha-1}.$$

On aura donc pour les trois parties :

$$\rho_+ = \rho_- = \frac{T_\alpha}{C_6 T_\alpha - T_5 T_{\alpha-1}}$$

$$\rho_0 = \frac{zT_\alpha - 3T_{\alpha-1}}{D_1}$$

On peut écrire :

$$\rho_0 = \frac{T_\alpha}{C_6 T_\alpha - T_5 T_{\alpha-1}} + \frac{3\,T_5}{D_0(C_6 T_\alpha - T_5 T_{\sigma-1})}$$

d'après l'identité :

$$T^2_{\alpha-1} - T_\alpha T_{\alpha-2} = 1.$$

En particulier pour $\alpha = 0$:

$$D_0 = zC_6 - 3\,T_5$$

la différence : $(\rho_0 - \rho_+)$ est positive, la constante diamagnétique est inférieure en valeur absolue à celle de trois noyaux benzéniques. Par contre, pour $\alpha = 1$, cette même différence devient négative et la constante est supérieure en valeur absolue à celle de trois éléments phénylméthyle, ce que représente la courbe en tirets ci-dessous :

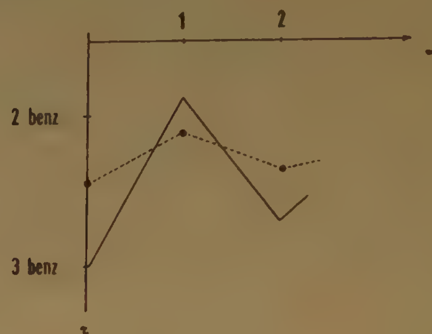


Fig. 8.

BIBLIOGRAPHIE

(1) F. LONDON. — *J. de Physique*, 1937, **8**, 397.
(2) M. MAYOT, G. BERTHIER et B. PULLMAN. — *J. de Physique*, 1951, **12**, 652 ; G. BERTHIER, M. MAYOT et B. PULLMAN. — *Ibid.*, 1951, **12**, 717 ; G. BERTHIER, M. MAYOT, Mme A. PULLMAN et B. PULLMAN. — *Ibid.*, 1952, **13**, 15 ; Mme A. PULLMAN et G. BERTHIER. — *Compt. Rend.*, 1951, **233**, 1035. Pour un exposé d'ensemble, voir B. PULLMAN et A. PULLMAN. — *Les théories électroniques de la Chimie Organique*, Masson éditeur, Paris, 1952.

LES RÉACTIONS DE LA SUBSTITUTION DU BROME ACTIVÉ PAR CAPTURE NEUTRONIQUE

Etude de la substitution compétitive du benzène et des dérivés du benzène (*)

par Mme G. GAVORET

Manuscrit reçu le 12-2-53

SOMMAIRE

On a étudié quantitativement la substitution compétitive de ^{82}Br sur le benzène et certains dérivés du benzène. On trouve que les vitesses relatives de bromuration sont plus petites que 1, ce qui pourrait s'expliquer en admettant qu'une fraction importante des atomes de recul se trouve sous forme d'ions positifs au moment de leur fixation.

L'étude de la nature des atomes halogénés activés dans les réactions chimiques consécutives à la capture neutronique par les halogénures organiques et à l'effet SZILARD et CHALMERS a déjà fait l'objet de nombreux travaux (1). On a cherché à élucider si les atomes énergétiques de recul entrent en combinaison chimique avant disparition de leur énergie cinétique élevée d'atomes « chauds » ou au contraire après avoir atteint l'énergie thermique dans l'état atomique.

Comme leurs produits de réaction ne peuvent être directement distingués dans l'un ou l'autre cas, nous avons pensé que leur substitution dans les noyaux aromatiques pouvait nous fournir une estimation indirecte des deux types de réaction.

Dans le premier cas, en effet, de réaction à l'état énergétique élevé, l'halogène se substituerait dans les diverses positions du noyau aromatique selon les lois statistiques du hasard (c'est-à-dire que la distribution des isomères serait représentée par 40 % de dérivé ortho, 40 % de méta et 20 % de para).

Dans le deuxième cas de réaction à l'état d'énergie thermique, l'halogène subirait l'effet directeur du groupement de substitution déjà présent dans le noyau des dérivés benzéniques. De plus, comme cet effet directeur dépend aussi de la nature du réactif d'attaque (substitution homolytique des réactifs radicalaires et hétérolytique des réactifs ioniques), on pourrait déterminer celle-ci au cours de la même étude.

Dans un travail précédent (2), nous avons déjà étudié la fixation sur le toluène des isotopes ^{82}Br et ^{80}Br (18 m). Nous avons alors été amenés à penser que ces halogènes réagissaient après perte de leur énergie cinétique de recul, c'est-à-dire à l'état thermique, et qu'une fraction importante de l'isotope ^{80}Br (18 m) était chargée positivement.

Pour confirmer les résultats ainsi obtenus, nous avons étendu l'étude de l'action de ^{82}Br à d'autres dérivés du benzène : le nitrobenzène et le benzoate de méthyle. L'effet directeur des groupements NO_2, $CO_2\ C_2H_5$, $CO_2\ CH_3$ a été étudié par IVANOFF (3) qui a pu ainsi confirmer les conclusions précédentes : que le ^{82}Br réagissait à l'état d'atome thermique. Mais l'étude de cette réaction de substitution présumée homolytique pour être complète, impliquait de connaître en outre l'influence de ces groupements sur l'activation ou la désactivation de l'ensemble du noyau.

Nous avons donc étudié parallèlement dans quelle mesure ces groupes activent ou désactivent le noyau aromatique vis-à-vis du réactif d'attaque (*), par comparaison au benzène non substitué. L'activation ou la désactivation sont l'effet d'un ensemble de facteurs qui déterminent la probabilité de substitution sur chaque position du noyau relativement à un atome de carbone du benzène (la probabilité de substitution sur chaque atome de carbone du benzène étant prise comme unité).

(*) Cet article fait suite à deux mémoires parus dans le *Bulletin de la Société Chimique de France* [voir Bibliographie (2) et (3)].

(*) Nous appellerons réactif d'attaque le nouveau substituant dont nous étudions la réaction sur le benzène ou sur un dérivé du benzène déjà monosubstitué : par exemple, le brome est le réactif d'attaque dans la bromuration du dérivé monosubstitué nitrobenzène.

L'influence du groupe substituant dans le noyau du benzène peut être exprimée par le rapport des vitesses de réaction ([5]) qui indique la réactivité des benzènes monosubstitués relativement au benzène lui-même. On peut exprimer ce facteur par la quantité K_X/K_H qui représente la vitesse d'attaque sur un composé ArX, par comparaison à la vitesse d'attaque sur le benzène ArH.

Il s'agit donc de mesurer les vitesses de réactions plus ou moins rapides que la réaction correspondante avec le benzène. Cette mesure relative de vitesses peut être effectuée au moyen des réactions dites de compétition, en déterminant le rapport des vitesses spécifiques de réactions analogues (bromuration, par exemple) sur des molécules analogues (benzène et l'un de ses dérivés) et la méthode la plus simple consiste à mettre un mélange équimoléculaire de deux molécules organiques en compétition pour un réactif d'attaque présent en faible quantité. A la condition que de faibles fractions seulement aient réagi, les quantités formées des produits de la réaction seront dans le même rapport que les vitesses spécifiques correspondantes (*).

Si l'un des deux composés est le benzène, la constante de vitesse K_H se rapporte à l'un quelconque des atomes de carbone du noyau. Pour le dérivé du benzène, la vitesse spécifique de réaction se rapporte à la vitesse totale de substitution sur les diverses positions ortho, méta, para.

Résultats et discussion.

Nous avons effectué les mesures des rapports $\frac{K_{CH_3}}{K_H}$, $\frac{K_{NO_2}}{K_H}$ et $\frac{K_{CO_2CH_3}}{K_H}$ et nous trouvons ainsi des rapports de vitesse partielle d'environ $0{,}89 \pm 0{,}062$ pour le toluène, $0{,}39 \pm 0{,}040$ pour le benzoate et $0{,}26 \pm 0{,}021$ pour le nitrobenzène (**).

Il n'existe, par ailleurs, que peu de données expérimentales sur les substitutions homolytiques et nous ne pouvons que partiellement comparer nos résultats avec ceux de HEY ([4]) sur la substitution par le radical phényle provenant du peroxyde de benzoyle. Ses résultats ainsi que des valeurs de $\frac{K_X}{K_H}$ calculées d'après les données théoriques de WHELAND ([9]) et d'après les données expérimentales de INGOLD ([5], [6]) où le réactif d'attaque est NO_2^+, sont groupés dans le tableau I.

TABLEAU I

Réactif d'attaque	K_X/K_H		
	Toluène	Nitrobenzène	Benzoate de méthyle
R^+ exp. ([5], [6]) ...	22	10^{-4}	2.10^{-2}
R^+ théo. ([10]) ...	3,6	0,4	--
$R^{\cdot}$ exp. ([4])	1	4	..
$R^{\cdot}$ exp. (^{82}Br) ..	0,9	0,3	0,4
$R^{\cdot}$ théo. ([9])	2,2	2,5	

La comparaison de ces chiffres illustre l'influence d'activation faible du groupe nitro dans les réactions homolytiques, contrastant avec une forte désactivation dans les réactions hétérolytiques. Le groupe méthyle exerce au contraire une influence activante plus forte pour les réactions hétérolytiques que pour les réactions homolytiques.

Quoi qu'il en soit, un des critères différentiant les réactions homolytiques des hétérolytiques, demeure que pour les premières, tous les substituants activent, à des degrés différents il est vrai, le noyau. (L'autre critère étant que tous les substituants dirigent en o. p.).

Dans ces conditions, on peut voir que les chiffres trouvés par nous ne permettent de conclure ni à un cas de substitution homolytique, ni à un cas de substitution hétérolytique pure. En effet, l'ordre de grandeur trouvé est fort éloigné de celui des réactions hétérolytiques et beaucoup plus voisin de celui des réactions homolytiques. Cependant, il ne peut cadrer avec le sens d'activation faible, mais positive de ces dernières.

Il semblerait plutôt que les deux mécanismes agissent simultanément. Notons que d'autres auteurs avaient déjà fait des observations qui indiquaient qu'il n'y a pas de démarcation nette entre les réactions hétérolytiques et homolytiques et que les deux peuvent se superposer. Citons à titre d'exemple l'halogénation du naphtalène en phase gazeuse à température élevée ([7]) et la mercuration du nitrobenzène et du toluène en milieu polaire et non polaire ([8]).

Nous nous proposons dans un prochain article de montrer qu'il n'y a pas incompatibilité entre l'hypothèse de la contribution d'une réaction hétérolytique et le fait qu'IVANOFF (*loc. cit.*) trouve que la répartition des isomères formés correspond au type de substitution homolytique.

(*) On doit évidemment employer un excès suffisant des deux composés par rapport à l'agent de substitution pour que la composition molaire du mélange ne soit pas changée de façon appréciable par les vitesses différentes de disparition des deux composés. Cette condition est automatiquement assurée dans le cas d'effet SZILARD.

(**) Moyenne prise sur environ cinq à six expériences pour chaque corps.

Partie expérimentale.

Nous avons vu que le rapport des constantes de vitesse pour l'attaque simultanée sur deux composés est obtenu par l'analyse des produits formés quand un mélange équimoléculaire de ces composés est mis en réaction avec une quantité limitée de l'agent de substitution. Pour nous, cette condition était aisément réalisable par la proportion de brome actif produit dans l'effet SZILARD : 10^{-8} moles/L, environ.

Le problème analytique consistait donc à déterminer les proportions relatives dans lesquelles les deux produits bromés s'étaient formés. Les quatre composés, benzène d'une part, et benzoate d'éthyle, nitrobenzène, toluène d'autre part, ont été soumis par paires à la substitution compétitive par ^{82}Br.

Pour cela, nous avons fait soumettre au bombardement par neutrons thermiques dans la pile de CHATILLON des mélanges constitués d'un volume v de benzène, v du dérivé benzénique et V du bromure d'isobutyle ($V = 2v$). Les corrections nécessaires ont été faites pour réduire les volumes utilisés en volumes équimoléculaires.

Tous les produits employés étaient redistillés et le benzène était détiophéné et sec. Un certain nombre d'expériences ont été répétées en scellant les ampoules contenant le mélange sous vide. Aucun effet d'oxygène n'a été observé en ce sens que les résultats étaient exactement les mêmes que ceux trouvés avec les ampoules contenant de l'air. De même, aucune différence n'a été observée entre le benzène commercial distillé et le benzène spécialement détiophéné.

La technique d'analyse était la suivante : après introduction dans le mélange irradié des quantités convenables d'entraîneurs correspondant aux produits bromés cherchés (à savoir : bromobenzène, mélange en poids égaux des trois isomères des bromonitro benzène, bromobenzoate d'éthyle et bromotoluène), le brome libre était éliminé par lavages sulfitiques. On a ensuite isolé par distillation fractionnée sous vide les fractions correspondantes aux composés bromés cherchés. Ceux-ci après purifications répétées (voir ci-après) étaient minéralisés en présence d'un mélange oxydant (peroxyde de sodium et nitrate de potassium) dans la bombe de PARR, transformés en bromure d'argent, et leurs activités furent comparées sous cette forme au compteur de GEIGER MÜLLER. Le rapport des activités ainsi trouvé était ensuite corrigé pour les poids moléculaires des différents entraîneurs bromés.

Les purifications des fractions de distillation correspondant aux dérivés bromés à comparer ont été répétées un très grand nombre de fois en raison de leur importance. La technique générale employée était la même que celle mis au point par IVANOFF (*loc. cit.*). (Rappelons qu'il a été soigneusement vérifié qu'à aucun stade de purification, on n'observe d'échange de Br entre les différents produits présents). Il est évident que celle-ci n'était employée que dans la mesure où elle pouvait s'appliquer à l'ensemble des trois isomères à l'exclusion des séparations d'isomères cherchées par cet auteur.

Le tableau II donne les résultats de K_X/K_H pour les expériences individuelles et permet de juger de leur reproductibilité.

TABLEAU II

Expériences n°	K_{NO_2}/K_H	$K_{CO_2C_2H_5}/K_H$	K_{CH_3}/K_H
1	0,23	0,28	1,23
2	0,30	0,60	0,79
3	0,25	0,59	1,00
4	0,26	0,25	0,76
5	0,29	0,25	0,79
6			0,82
moyenne	0,26	0,39	0,89

L'erreur expérimentale variait de 6 à 15 %.

Laboratoire de Chimie Physique
(Service de M. MAGAT)

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. M. MILLER et R. W. DODSON. — *J. Chem. Phys.* (1950) **18**, 865.
N. HAMILL et J. YOUNG. — *J. Chem. Phys.* (1952), **20**, 888.
R. WILLIAMS et al. — *J. Am. Chem. Soc.* (1952), **74**, 5737.
S. GLODHABER et J. WILLARD. — *J. Am. Chem. Soc.* (1952), **74**, 318.
(2) G. GAVORET et N. IVANOFF. — *Bull. Soc. Chim.* (1952), 166.
(3) N. IVANOFF. — *Bull. Soc. Chim.*, (1953), 266.
(4) D. R. AUGOOD, D. H. HEY et G. H. WILLIAMS. — *J. Chem. Soc.* (1952), 2094.
(5) BIRD et C. K. INGOLD. — *J. Chem. Soc.* (1938), 918.
(6) T. RI et H. EYRING. — *J. Chem. Phys.* (1940), **8**, 433.
(7) J. P. WIBAUT. — *R. Trav. Chim. P. B.* (1950), **69**, 577.
(8) W. J. KLAPPROTH et F. H. WHESTHEIMER. — *J. Am. Chem. Soc.* (1950), **72**, 4461.
(9) G. H. WHELAND. — *J. Am. Chem. Soc.* (1942), **64**, 900.

DÉTERMINATION DE LA CONSTANTE DE MICHAELIS DANS LA PROTÉOLYSE DE LA β-LACTOGLOBULINE NATIVE EN PRÉSENCE DE TRYPSINE

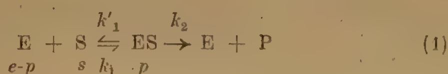
par Françoise LABEYRIE et Jeannine YON
Laboratoire de Biologie physico-chimique de la Faculté des Sciences de Paris — Institut de Biologie physico-chimique

Manuscrit reçu le 19-2-53

SOMMAIRE

A partir de l'étude des variations de la vitesse initiale de protéolyse avec la concentration en β-lactoglobuline, on a déterminé la constante de Michaëlis en utilisant la représentation graphique d'Eadie. Le titrage des liaisons peptidiques détruites a été effectué par la méthode de Linderström-Lang. Le mécanisme détaillé de la réaction n'étant pas connu, les constantes obtenues sont probablement des constantes complexes.

La loi fondamentale de la cinétique enzymatique due à Victor Henri (1903) (1) suppose qu'une molécule d'enzyme E s'unit réversiblement à une molécule de substrat S pour donner un complexe intermédiaire labile ES ; celui-ci se dissocie en donnant une molécule d'enzyme identique à la molécule initiale et un substrat modifié ou produit de la réaction :



$$\underset{e-p}{E} + \underset{s}{S} \underset{k_1}{\overset{k'_1}{\leftrightharpoons}} \underset{p}{ES} \overset{k_2}{\longrightarrow} E + P \qquad (1)$$

e-p, *s* et *p* sont à chaque instant les concentrations respectives en enzyme libre, en substrat et en complexe. En appliquant la loi d'action de masse à ce système dans le cas particulier où la vitesse de la deuxième réaction k_2 est faible par rapport à la vitesse de dissociation k'_1, Henri a établi la loi de vitesse :

$$v = k_2\, p = \frac{k_2\, es}{1 + ms}$$

avec :

$$m = \frac{k_1}{k'_1}$$

constante d'équilibre de formation du complexe, ou constante d'affinité.

Haldane (1930) (2) a montré que cette loi était valable dans le cas où k_2 n'est pas négligeable devant k'_1 quand le système est à l'état stationnaire, c'est-à-dire quand la concentration du complexe est constante soit $dp/dt = 0$. Il l'a mise sous la forme désormais classique :

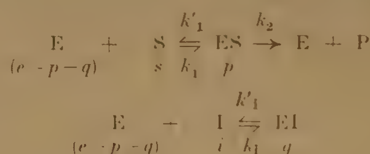
$$v = \frac{k_2\, es}{K_m + s} \qquad (2)$$

dans laquelle K_m est égal à :

$$\frac{k'_1 + k_2}{k_1}$$

et non plus à la constante de dissociation. On appelle K_m la constante de Michaëlis du système. Michaëlis et Menten (3) ont été les premiers à la déterminer systématiquement au moyen d'une méthode graphique.

Dans le cas où le système (1) est couplé avec une réaction d'inhibition compétitive par formation réversible d'un complexe enzyme inhibiteur :



$$\underset{(e-p-q)}{E} + \underset{s}{S} \underset{k_1}{\overset{k'_1}{\leftrightharpoons}} \underset{p}{ES} \overset{k_2}{\longrightarrow} E + P$$

$$\underset{(e-p-q)}{E} + \underset{i}{I} \underset{k_i}{\overset{k'_i}{\leftrightharpoons}} \underset{q}{EI}$$

la loi de vitesse est :

$$v = \frac{k_2\, e\, s}{K_m\left(1 + \frac{i}{K_i}\right) + s} \qquad (3)$$

dans laquelle i est la concentration en inhibiteur et

$$K_i = \frac{k_i}{k'_i}$$

la constante d'affinité du complexe enzyme-inhibiteur.

Les relations (2) et (3) peuvent se mettre sous la forme proposée par Eadie (4) :

$$v = V_m - K'_m \frac{v}{s} \qquad (4)$$

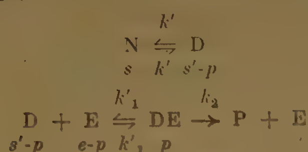
dans lequel K'_m représente dans le premier cas (relation 2) et aussi dans le cas d'une inhibition non compétitive la constante de Michaëlis telle qu'elle a été définie par Haldane, dans le deuxième cas

(relation 3) une constante complexe :

$$K'_m = K_m(1 + i/K_i).$$

En portant la variation de la vitesse initiale v en fonction de v/s, on obtient une droite dont K'_m est la pente et $Vm = k_2e$, l'ordonnée à l'origine.

On obtient encore une constante complexe dans le cas particulièrement intéressant pour nous d'un système de deux réactions successives tel que le propose LINDERSTRÖM-LANG (5) comme schéma des réactions de protéolyse :



La mise en équation de ce système se fera en écrivant l'état stationnaire :

$$p\ (k'_1 + k_2) = (s' - p)\ (e - p)\ k_1$$

$$(s' - p)\ [k' + k_1\ (e - p)] = sk + pk'_1$$

Si pk_2 est négligeable devant sk, on a :

$$p = \frac{es}{s + K_d\ K_m}$$

avec $K_d = k'/k$, donc $K'_m = K_m . K_d$. Quand pk_2 et sk sont du même ordre de grandeur, pour les faibles concentrations en substrat, on ne pourra pas mettre en évidence de constante par cette méthode, la relation v fonction de v/s n'étant plus linéaire.

Les constantes de MICHAËLIS données dans la littérature, ne correspondent pas généralement à la formule de HALDANE. Pour la plupart, ce sont des constantes complexes, plus ou moins éloignées de $(k'_1 + k_2)/k_1$ suivant l'importance de mécanismes souvent indéterminés qui peuvent entrer en jeu.

Un certain nombre de constantes de MICHAËLIS ont été déterminées ; HALDANE a fait en 1930 (2) un tableau récapitulatif. Elles varient suivant les enzymes dans des limites assez larges et pour un même enzyme, avec le substrat. Dans le cas particulier de la trypsine, ce travail n'a été fait qu'avec la gélatine et des dipeptides de synthèse. Le tableau suivant groupe les résultats concernant la trypsine :

gélatine	0,5 %	(3)
α-benzoyl-l-arginine méthyl ester	< 0,8.10⁻⁴ M	(7)
N-benzoyl-l-argininamide	21.10⁻⁴ M à 25°C	(8)
glycyl-l-tyrosinamide acétate	0,122 M	(9)
benzoyl-l-tyrosinamide	0,0424 M	(9)
benzoyl-l-tyrosine éthyl ester	0,0039 M	(9)
acétyl-l-tyrosine éthyl ester	0,074 M	(9)

Ces données montrent la variation de l'affinité de l'enzyme pour son substrat suivant la nature du substituant voisin de la liaison peptidique. Il n'y a pratiquement pas de données sur les substrats protéiques.

Bien que la β-lactoglobuline cristallisée ne soit pas une protéine pure en ce sens qu'elle montre deux composants à l'électrophorèse au voisinage du point isoélectrique, elle semble cependant assez favorable pour ce genre de travail. POLIS, SCHMUKLER, CUSTER et Mac MEEKIN (10), qui ont réussi à séparer l'un des composants avec 90 % de pureté, montrent qu'il a le même poids moléculaire et le même pourcentage d'azote total que le mélange initial. La proportion des deux composants varient suivant le mode de préparations. JACOBSEN (11) a comparé des échantillons différents soit par l'origine du lait, soit par la méthode de préparation et a trouvé un nombre total de liaisons peptidiques pratiquement constant et le même nombre de groupes basiques.

Dans ce travail, nous avons voulu déterminer les constantes complexes de MICHAËLIS à deux pH différents, sur plusieurs échantillons de β-lactoglobuline.

DETERMINATION EXPÉRIMENTALE DE LA CONSTANTE COMPLEXE K_m

Nous étudions les variations de la vitesse initiale de protéolyse avec la concentration initiale en β-lactoglobuline. Les résultats ont été portés sous la forme (4), c'est-à-dire v en fonction de v/s. La pente de la droite donne K_m.

La méthode choisie pour suivre la protéolyse est celle qu'a mise au point LINDERSTRÖM-LANG (9, 12). Les groupes basiques libérés lors de la rupture des liaisons peptidiques sont titrés par H Cl-alcoolique, en milieu acétonique à 70 %, en présence de rouge naphtyl. Nous étudions la réaction en milieu tamponné à pH 7 et 8, le virage se fait graduellement entre pH 5 et 3,7 ; avant protéolyse la β-lactoglobuline a un certain nombre de groupes titrables. Il faut donc ajouter une quantité d'acide assez forte pour ramener la solution non digérée au pH de virage. C'est la *valeur initiale de titrage*.

Solutions utilisées.

β-lactoglobuline : nous l'avons préparée par la méthode de PALMER (13) avec une modification apportée par OGSTON (*), recristallisée deux fois, puis stockée à la glacière soit en suspension dans l'eau bidistillée additionnée d'une goutte de toluène (expériences nº 4 à 8), soit séchée sous vide après congélation et recristallisée avant utilisation (expériences nº 2 et 3).

Pour chaque expérience, on dissout les cristaux séparés par centrifugation, dans du tampon borate

(*) Communication personnelle.

M/5 pH 7 ou 8. On ajuste très soigneusement le pH à égalité avec celui du tampon employé. Les mesures sont faites comparativement à l'électrode de verre avec une précision de 0,02 pH.

A partir de cette solution mère, on prépare des solutions diluées avec le même tampon. Pour les expériences 4, 6 et 7, les pH des solutions diluées ont été comparés à nouveau et trouvés identiques ; dans l'expérience 8, nous avons dû rajouter un peu d'acide dans la solution la plus concentrée.

Les concentrations, qui varient entre 1 et 30 mg/cc, sont calculées à partir de la lecture de leur densité optique à 280 mμ. Le coefficient d'extinction (densité optique d'une solution de 1 mg/cc sous 1 cm d'épaisseur) est $\varepsilon = 0{,}93$ à cette longueur d'onde. Il a été donné par différents auteurs [10, 14]. Nous avons obtenu le même résultat en mesurant par dosage d'azote au kjeldahl, la concentration d'une solution de densité optique connue (N = 15,6 %). Ces solutions sont préparées peu de temps avant l'étude cinétique (2 à 3 heures) et gardées jusque-là soit dans la pièce, soit dans la glacière à 0° C.

Trypsine : nous avons utilisé un produit commercial (Worthington), cristallisé, à partir duquel nous avons préparé une solution de concentration environ 20 mg/cc, que nous avons dialysée exhaustivement contre ClH N/100. Cette solution mère est gardée constamment à la glacière à 0° C. Nous l'utilisons quelquefois plusieurs semaines après sa préparation. Son activité diminue lentement mais les résultats trouvés pour K_m ne semblent pas varier systématiquement.

Un échantillon est prélevé peu avant l'expérience, dilué avec de l'eau bidistillée jusqu'à la concentration désirée. Celle-ci est mesurée comme pour la lactoglobuline par lecture de la densité optique à 280 mμ. $\varepsilon = 1{,}37$ cm²/mol. (*) d'après plusieurs auteurs [17, 18]. La trypsine est alors en solution ClH $N/10^{-4}$; dans ces conditions, elle ne s'inactive que lentement, même à 35° C.

ClH-alcoolique N/10 : on ajoute 50 cc de ClH 2,00 N à 1.950 cc d'alcool à 96°. La solution est gardée en flacon bouché émeri.

Solution acétonique de rouge naphtyl : le rouge naphtyl a été préparé selon Linderström-Lang [19] et recristallisé (**). Nous préparons avant chaque expérience une solution contenant 5 cc d'une solution alcoolique 0,1 % dans 100 cc d'acétone.

(*) Cette valeur que nous avons vérifiée n'est pas en accord avec celle donnée par Kunitz [15] : $\varepsilon = 1{,}88$ cm²/mol.

(**) Nous tenons à remercier M. Parrod qui a eu l'obligeance de faire pour nous cette préparation.

TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE

L'étude cinétique est faite au moyen de plusieurs séries de tubes à essais ; chaque série correspond à l'une des concentrations en lactoglobuline étudiées et chaque tube à un point de la courbe représentant la variation du nombre de liaisons peptidiques détruites en fonction du temps. Au cours de l'expérience, nous introduisons successivement dans chaque tube :

1° la lactoglobuline de concentration C_1, C_2, etc. ;

2° la trypsine (concentration 0,1 à 0,5 mg/cc) ;

3° de l'acide alcoolique ClH N/10 correspondant à la valeur initiale de titrage pour arrêter la protéolyse ;

4° l'acétone coloré au rouge naphtyl ;

5° de l'acide ClH-alcool N/10, versé au moyen d'une microseringue, ce qui constitue le titrage des groupes apparus par protéolyse.

Pour les témoins correspondant au temps $t = 0$, l'ordre 2-3 est inversé. Nous préciserons maintenant les conditions dans lesquelles sont effectués les mélanges :

Tous les pipetages de lactoglobuline sont faits en série avec la même micropipette à striction de grande reproductibilité, avec un temps d'écoulement lent et constant (10 secondes). Nous nous servons pour cela d'un système semi-automatique avec aspiration par la trompe à eau et soufflage par l'air comprimé dont la pression est réglée par une soupape d'ouverture réglable. Les solutions et la pipette sont à la température de la pièce. Les bulles et mousses sont évitées avec grand soin. Puis les tubes sont placés ensemble dans un thermostat dont la température est constante à 0,05° C.

Dans l'un des tubes de chaque série C_1, C_2, etc., nous déterminons avec précision la *valeur initiale de titrage* [VI] que nous connaissons approximativement par une droite $VI = f(C)$ tracée pour chacun des tampons employés. Ces droites ont toutes la même pente (12 mm³ HCl N/10 par mg de lactoglobuline) indiquant que le nombre de groupes titrés : $n = 42$ pour un poids moléculaire de 35.000 est le même que l'on parte de pH 7 ou 8, nous reprenons la mesure avant chaque expérience en ajoutant à un tube de lactoglobuline d'abord une quantité d'acide ClH N/10 un peu inférieure à la valeur prévue, puis l'acétone colorée, nous continuons alors l'addition d'acide jusqu'à obtention de la teinte orangée optimum.

Il importe de choisir avec beaucoup de soin la couleur de virage. Si elle est trop jaune, le milieu est trop alcalin, la valeur initiale est trop faible ; il se forme alors, au moment où on ajoute l'acétone, un trouble qui ne se redissout pratiquement pas et qui

empêche l'observation précise des couleurs. JACOBSEN [11] a déjà précisé ces détails importants. Si la valeur initiale est trop forte, la teinte est rouge et on perd beaucoup de sensibilité dans l'observation du virage à l'œil nu.

Les pipetages de trypsine sont faits à la micropipette à striction. La pipette et la trypsine étaient placées à l'avance dans le thermostat. On ajoute la trypsine successivement à chacun des tubes, avec un intervalle de 30 secondes. On note les temps, chaque tube est agité et replacé immédiatement au thermostat.

L'acide HCl-alcoolique correspondant à la valeur initiale de titrage est ajouté avec une micropipette à striction fine et pointe fine. Nous nous servons d'une

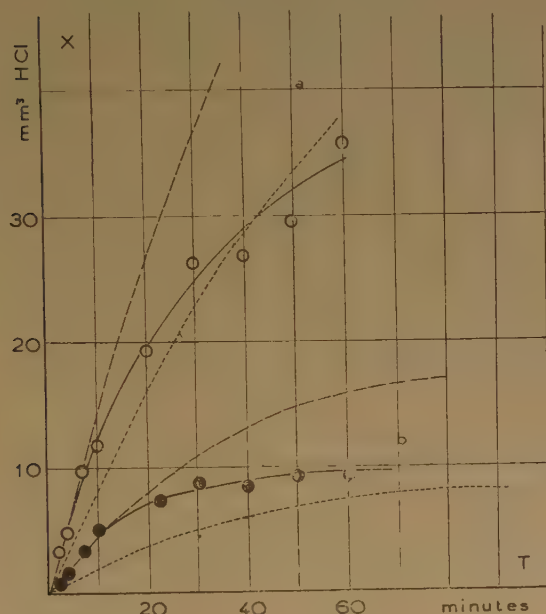


Fig. 1. — *Cinétiques de protéolyse à pH* 7,2 (exp. 3).
Pour deux concentrations en β-lactoglobuline : *a)* 11,35 mg/cc ; *b)* 2,0 mg/cc.

courbes expérimentales en trait plein ;
courbes théoriques calculées d'après la formule (5) ;
avec : $V_m = 1{,}9.10^{-7}$ liaisons peptidiques détruites par min. par cc ;
$K_m = 6$ mg/cc ;
PM = 35.000,
pour N = 35 : courbes en tiret,
pour N = 20 : courbes en pointillé.

micropipette différente pour chaque concentration de lactoglobuline. Si leurs volumes sont Z_1 mm³, Z_2 mm³, etc. et VI_1 mm³, VI_2 mm³... les valeurs initiales déterminées pour les concentrations C_1, C_2, etc, nous préparons des dilutions de l'acide ClH N/10 alcoolique faites exactement dans les rapports VI/Z. Ce sont ces solutions diluées qui sont ajoutées avec les micropipettes correspondantes dans chacun des tubes pour arrêter la protéolyse, c'est-à-dire au temps *t* mesuré à partir de l'addition de trypsine. On ajoute ainsi rapidement et avec une grande précision la même quantité d'acide dans tous les tubes d'une même série, ce qui permet d'obtenir une précision correcte sur le titrage ultérieur par HCl N/10 alcoolique, des groupes basiques qui apparaissent au cours de la réaction.

L'addition d'acétone colorée se fait très rapidement de manière à provoquer le mélange immédiat. Les tubes peuvent attendre alors jusqu'à leur dosage qui se fait 5 à 25 minutes plus tard.

On fait le titrage en ajoutant dans le tube ainsi préparé de l'acide ClH N/10 alcool avec une microseringue « agla » dont le piston est poussé par la vis micrométrique d'un palmer (1 division égale 0,2 mm³). Le mélange est constamment agité mécaniquement. On amène la couleur à égalité successivement avec trois témoins de couleurs différentes (stables au moins pendant une heure d'après LINDERSTRÖM-LANG [12]). Ces témoins correspondent au temps 0 de la réaction. Ils sont préparés avant la mise en route de la protéolyse pour chaque concentration en lactoglobuline. L'ordre d'introduction de la trypsine et de l'acide-alcool correspondant à la valeur initiale est inversé afin d'éviter tout commencement de

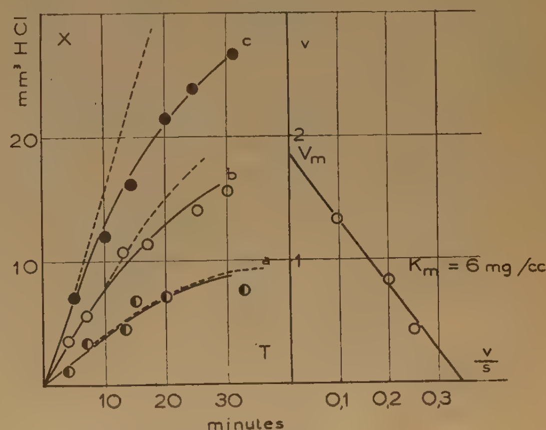


Fig. 2. — A gauche : *Cinétiques de protéolyse à pH* 7,2 (exp. 4) pour différentes concentrations en β-lactoglobuline : *a)* 1,64 mg/cc ; *b)* 4,65 mg/cc ; *c)* 14,15 mg/cc. En ordonnée X exprimé en mm³ HCl, N/10 alcoolique par cc. Courbes expérimentales en trait plein. En pointillé : courbes théoriques calculées d'après la relation (5) avec $K_m = 6$ mg/cc, $V_m = 1{,}9.10^{-7}$ N-HCl par min. par cc, N = 35, PM = 35.000 (voir texte et figure 1).

A droite : *Détermination de la constante de Michaëlis* : en ordonnées *v* exprimé en 10^{-7} N-HCl par min. et par cc ; en abscisse *v/s* exprimé en 10^{-7} N-HCl par min. et par mg.

digestion. Pour avoir une bonne gamme de coloration, on ajoute à ces trois témoins respectivement des quantités de HCl N/10 alcool de l'ordre de 0, 3, 6 mm³ ou plus pour les fortes concentrations en lactoglobuline. Ceci permet d'avoir une bonne précision sur le point 0, et de diminuer considérablement l'erreur d'appréciation du virage. On prend la moyenne des différences par rapport aux témoins 0 correspondants.

Le virage est observé sur un fond blanc éclairé par un tube fluorescent. Les tubes employés sont des tubes en verre mince de diamètre 12 mm, calibrés à 2/10 de mm près.

RÉSULTATS — DISCUSSION

Les figures 1, 2 et 3 donnent quelques-unes des séries de courbes obtenues expérimentalement en suivant au cours du temps l'apparition de groupes titrables dans des solutions de lactoglobuline de concentrations différentes. La tangente à l'origine,

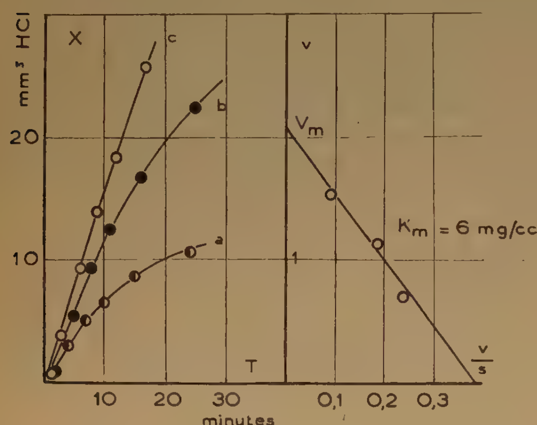


Fig. 3. — A gauche : *Cinétiques de protéolyse à pH* 7,95 (exp. 7) pour différentes concentrations en β-lactoglobuline : *a)* 2,9 mg/cc ; *b)* 6,1 mg/cc ; *c)* 17,5 mg/cc. En ordonnée X mm³ d'acide HCl N/10 alcoolique ajouté par cc.

A droite : *Détermination de la constante de Michaëlis* : en ordonnée v exprimé en 10^{-7} N HCl par minute et par cc ; en abscisse v/s exprimé en 10^{-7} N HCl par minute et par mg de substrat.

définie avec précision puisque le début des courbes est linéaire, mesure la vitesse initiale de réaction. Dans les figures de droite, nous avons porté les variations de ces vitesses v en fonction de v/s ; comme nous l'avons vu, la pente de cette droite donne K_m et l'ordonnée à l'origine V_m.

Dans les tableaux I et II, nous donnons les valeurs de v, s, K_m et V_m pour chacune des séries d'expériences que nous avons faites.

Pour deux de ces expériences, nous avons tracé en pointillé les courbes théoriques calculées à l'aide de la formule :

$$V_m\, t = 2{,}3\ K_m \log_{10} s_0/s + (s_0 - s) \qquad (5)$$

obtenue par intégration de la loi des vitesses (relation 2). Pour exprimer les concentrations initiales en substrat et le nombre de liaisons peptidiques

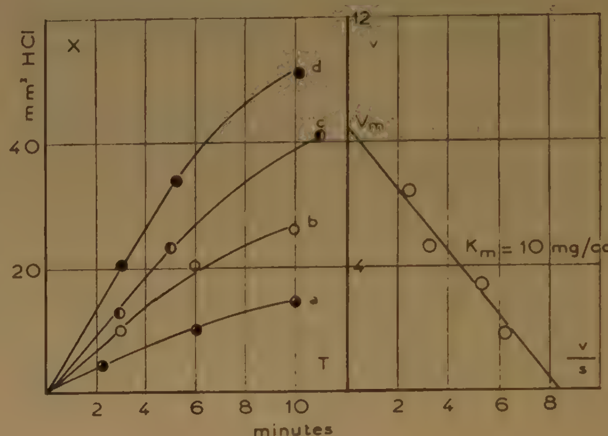


Fig. 4. — A gauche : *Cinétiques de protéolyse à* pH 7,95 (exp. 8) pour différentes concentrations en β-lactoglobuline : *a)* 2,9 mg/cc ; *b)* 6,4 mg/cc ; *c)* 14 mg/cc ; *d)* 25,6 mg/cc. En ordonnées X exprimé en mm³ d'acide ClH N/10 alcoolique par cc.

A droite : *Détermination de la constante de Michaëlis* en ordonnée v exprimé en 10^{-7} N HCl par minute et par cc ; en abscisse v/s exprimé en 10^{-7} N HCl par minute et par mg.

détruites dans le même système d'unité, nous avons pris comme poids moléculaire de la lactoglobuline PM = 35.000 et comme nombre de liaisons peptidiques détruites par molécule, le chiffre de Miller [16] (N = 35), obtenu après une protéolyse de 24 heures. Ce nombre ne correspond peut-être pas au nombre de liaisons détruites pendant la phase initiale de la réaction. D'autre part, d'après les courbes de Linderström-Lang [5] donnant en ordonnée le rapport de l'azote non protéique à l'azote total, et en abscisse le nombre moyen de liaisons peptidiques détruites par molécules initiales à chaque instant, la pente de la droite (soit $1/n$ donne à 30° C : N = 20 au début de la réaction puis des valeurs croissant jusqu'à N = 50. Il faut remarquer que ce chiffre varie suivant la méthode de détermination de l'azote non protéique.

Quoi qu'il en soit, le chiffre N = 35 donne une assez bonne concordance entre les courbes théoriques et expérimentales (fig. 1 et 2). La différence qui s'accuse au cours de la réaction ne semble pas pouvoir s'expliquer par une inhibition par les produits de la réaction ; en effet, il ne nous a pas été possible de trouver

une valeur de K_i qui, introduite dans la formule (5), permette d'obtenir un système de courbes qui correspondent mieux aux courbes expérimentales que le système donné.

Précision sur la détermination de K_m.

Nous pouvons distinguer deux types d'erreurs, les premières affectent la détermination d'une vitesse initiale de réaction pour une certaine concentration en lactoglobuline: ce sont les erreurs expérimentales sur la mesure d'une vitesse v_0 pour une solution donnée. Par là, elles introduisent une erreur sur K_m facile à évaluer.

Les secondes sont des erreurs systématiques, les vitesses que nous comparons peuvent être influencées par d'autres facteurs que la concentration en substrat : par exemple les solutions étudiées, de concentrations différentes en lactoglobuline, peuvent présenter des variations au point de vue du pH, de la température ou de l'activité en enzyme. Si ces facteurs varient de façon progressive avec la concentration comme peut le faire le pH par exemple, ils ne sont pas mis en évidence par une dispersion des points expérimentaux dans les droites $v_0 = f(v_0/s)$ et peuvent passer inaperçus sur une détermination. Nous pensons avoir évité au maximum les erreurs de ce type dans la mesure où elles étaient prévisibles, par les précautions prises dans la technique expérimentale. Toutefois, certains facteurs imprévisibles et mal connus peuvent entraîner des erreurs plus graves ; par exemple, une éventuelle « dénaturation » sous l'influence de la température, du pH ou de la concentration saline qui peut soit évoluer de manière continue plus ou moins rapide, soit atteindre plus ou moins rapidement un équilibre qui dépend des conditions extérieures. La vitesse d'une réaction dépendrait alors de façon inconnue de toute l'histoire de la solution depuis sa préparation.

Pour juger de l'importance de ce facteur, nous avons fait l'expérience 6, tableau II ; les fractions *a* et *b* de deux solutions de lactoglobuline ont été conservées à des températures différentes entre leur préparation et la mesure simultanée de leurs vitesses de protéolyse. Les deux fractions de la solution la plus concentrée ont des vitesses identiques avec une très bonne précision ; celles de la solution la plus diluée varie de 1,4 à 1,8, mais cette différence n'est pas nettement supérieure aux erreurs expérimentales pour une si faible concentration (s_0 = 0,8 mg/cc).

TABLEAU I

pH = 7,2 T = 35° C

Expérience	Concentrations		Vitesse initiale de protéolyse	Constante de MICHAËLIS		Constante de vitesse
	Lactoglobuline	Trypsine				
	S_0	e	v_0	K_m	K_m	$k_2 . 10^6$
	mg/cc	γ/cc	mm³ HCl 0,1 N / cc min.	mg/cc	10^{-4} M	Liaisons peptidiques / min. mg N
2	10,8	50	1,1	6 ± 1	1,7 ± 0,3	2,3
	4,6		0,75			
	2,0		0,46			
3	11,35	73	1,4	7 ± 1	2 ± 0,3	2
	1,97		0,5			
4	14,15	71,5	1,33	6 ± 1	1,7 ± 0,3	1,56
	4,65		0,83			
	1,64		0,41			

Remarques

1°) s_0 et e : concentrations initiales dans le mélange réactionnel.

2°) Les échantillons de β-lactoglobuline utilisés pour les expériences 2 et 3 proviennent de deux recristallisations séparées d'une même préparation conservée six mois après dessication, l'expérience 4 a été faite avec une préparation fraîche.

3°) Les échantillons de trypsine sont préparés à partir d'une même solution concentrée conservée en glacière en milieu ClH N/100 qui s'inactive progressivement (diminution de la constante de vitesse k_2).

TABLEAU II

pH = 7,95 T = 35,5° C

Expérience	Concentrations Lactoglobuline S_0 mg/cc	Concentrations Trypsine e γ/cc	Vitesse initiale de Protéolyse v_0 mm³ HCl 0,1 N / cc min	Constante de MICHAELIS K_m mg/cc	Constante de MICHAELIS K_m 10^{-4} M	Constante de vitesse $k_2 . 10^6$ Liaisons peptidique / min. mg N
5	7,55	26	0,92	10 ± 2	2,8 ± 0,6	5,6
	4,25		0,58			
	1,11		0,20			
6 a	15,5	22	1,13	11 ± 3	3,2 ± 0,6	5.2
	0,93		0,18			
b	15,5	22	1,13			
	0,93		0,14			
7	17,5	27	1,52	6 ± 1	1,7 ± 0,3	5,1
	6,1		1,12			
	2,90		0,68			
8	25,6	163	5,95	10 ± 2	2,8 ± 0,6	4,1
	14		4,53			
	6,4		3,25			
	2,9		1,79			

Remarques :

1°) s_0 et e : concentrations initiales dans le mélange réactionnel.

2°) Les échantillons de β-lactoglobuline employés pour chaque expérience proviennent de préparations différentes, ceux de trypsine proviennent d'une même solution mère dont l'activité diminue progressivement.

3°) Ces quatre solutions ont été étudiées simultanément, les groupes *a* et *b* ne diffèrent que par la conservation des solutions entre leur préparation et l'expérience (3 heures) :

a) a été gardé à la température de la pièce ;

b) à la glacière.

Les différences observées ne sont pas supérieures aux erreurs expérimentales.

Evaluation des erreurs expérimentales sur v_0.

Pour les concentrations en trypsine un peu fortes (exp. 8), la réaction évoluant rapidement, l'erreur sur le temps peut devenir appréciable, mais généralement nous sommes placées dans des conditions ou l'erreur sur v_0 dépend uniquement de l'erreur sur le titrage des groupes correspondant aux liaisons détruites. Cette valeur est obtenue par différence entre les valeurs de titrages aux temps t et 0. En admettant une précision de 1/1.000e sur les pipetages de protéine et d'acide ClH à la micropipette (que nous atteignons assez régulièrement), une erreur de 0,5 à 3 mm³ de ClH N/10 sur l'appréciation de chacun des trois virages pour des solutions de lactoglobuline concentrations respectives 1 et 30 mg/cc, le calcul montre que l'erreur relative sur la vitesse initiale est inférieure à 10 % dans la plupart des cas, excepté pour les très faibles dilutions (inférieures ou égales à 1 mg/cc), où elle peut atteindre 20 %.

Lors du tracé de la droite $v = f(v/s)$ passant par les points expérimentaux avec leur marge d'erreur, il est possible de tracer deux droites de pente maxima et minima, l'écart de leur pente avec la pente moyenne montre la précision obtenue pour K_m, indiquée pour chaque expérience sur les tableaux I et II.

Evaluations des erreurs systématiques :

a) Quand le pH varie de 7 à 8, la vitesse de réaction varie dans le rapport de 1 à 2,5, un écart de 0,5 pH à pH 8 entraîne une différence de 8 % sur v_0. Ce type d'erreur n'a pu s'introduire que dans les expériences où le pH n'a pas été vérifié après la préparation des solutions diluées.

b) Pour une variation de température de 1° C, la vitesse varie de 10 %. Il semble que dans nos conditions expérimentales cette erreur soit négligeable.

c) Il en est de même pour une erreur éventuelle due à une différence des activités en trypsine. Dans

l'une de nos déterminations à pH 8, nous avons trouvé une valeur nettement différente des autres, 6 mg/cc au lieu de 10 ± 2, sans qu'il nous ait été possible de déterminer la raison probable de cette divergence.

CONCLUSION

Nous avons trouvé pour la constante de MICHAÉLIS à 35° C une valeur moyenne de 1,8. 10^{-4} M à pH 7,1, et 3.10^{-4} M à pH 7,95. Nous n'avons pas observé de variations sensibles avec des échantillons différents de lactoglobuline et de trypsine. Le mécanisme réel de la réaction n'est pas connu ; il peut impliquer une inhibition ou l'existence d'une forme intermédiaire du substrat précédant sa combinaison avec l'enzyme. La constante obtenue peut donc être complexe, c'est-à-dire, ne correspondre qu'à un facteur près à la définition de HALDANE.

BIBLIOGRAPHIE

(1) HENRI V. — *Lois générales de l'action des diastases* (1903).
(2) HALDANE J. S. — *Enzymes* (1930).
(3) MICHAÉLIS L. et MENTEN M. L. — *Bioch. Zts* (1913), **49**, 333.
(4) EADIE G. S. — *J. Biol. Chem.* (1942), **144**, 85.
(5) LINDERSTRÖM-LANG K. — *Symp. on Quant. Biol.* (1949), **14**, 117.
(6) NORTHROP J. H. — *J. Gen. Physiol.* (1922), **4**, 487.
(7) SCHWERT G. W. et EISENBERG M. A. — *J. Biol. Chem.* (1949), **179**, 665.
(8) HARMON K. M. et NIEMANN C. — *J. Biol. Chem.* (1949), **178**, 743.
(9) KAUFMAN S., NEURATH H. W. et SCHWERT G. W. — *J. Biol. Chem.* (1949), **177**, 793.
(10) POLIS B. D., SCHMUCKLER H. W., CUSTER H. et MACMEEKIN I. L. — *J. Am. Chem. Soc.* (1950), **72**, 4965.
(11) JACOBSEN C. F. — *C. R. Lab. Carlsberg*, sér. chim. (1949), **26**, 455.
(12) LINDERSTRÖM-LANG K. et JACOBSEN C. F. — *C. R. Lab. Carlsberg*, sér. chim. (1941), **24**, 1.
(13) PALMER A. M. — *J. Biol. Chem.* (1934), **104**, 359.
(14) CHIBNALL A. C., REES H. W. et WILLIAMS E. F. — *Biochem. J.* (1943), **37**, 354.
(15) KUNITZ M. — *J. Gen. Physiol.* (1946-1947), **30**, 311.
(16) MILLER L. — *C. R. Lab. Carlsberg*, sér. chim. (1938), **23**, 45.
(17) VERBRUGGE F. — *J. Biol. Chem.* (1943), **149**, 405.
(18) UBER F. H. et MacLAREN A. D. — *J. Biol. Chem.* (1941), **141**, 231.
(19) LINDERSTRÖM-LANG K. — *C. R. Lab .Carlsberg;* (1927), **17**, 11.

CALCUL DE CERTAINES INTÉGRALES UTILES POUR L'ÉTUDE THÉORIQUE DES HYDROCARBURES AROMATIQUES

par Gaston BERTHIER

(Institut du Radium, 11, rue Pierre-Curie, Paris)

Manuscrit reçu le 14-1-53

L'étude de la structure électronique des hydrocarbures aromatiques par la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées est rendue possible par l'introduction dans la théorie d'intégrales d'un type particulier : les intégrales de pénétration, dont l'emploi permet d'examiner séparément les électrons π de la molécule (1). Les intégrales de pénétration les plus importantes sont les intégrales coulombiennes (A ; *bb*) et les intégrales hybrides (A ; *ab*), qui correspondent aux intégrales électroniques coulombiennes (*aa* ; *bb*) et hybrides (*aa* ; *ab*) habituelles (2). L'évaluation de ces intégrales a été considérée par Sklar et Lyddane (3), et Parr et Crawford (4), mais si l'expression analytique des premières est simple, celle des intégrales hybrides comporte, par contre, un grand nombre de fonctions intermédiaires dont les valeurs numériques ne sont pas toujours faciles à retrouver ; aussi n'en existe-t-il dans la littérature que des déterminations isolées, qui ne suffisent pas pour une étude systématique des hydrocarbures aromatiques. La table que nous présentons ici contient une liste plus complète des valeurs que prennent ces intégrales en fonction du paramètre $\rho = ZR/a_0$ exprimant la distance qui sépare les atomes de carbone A et B d'orbitales atomiques *a* et *b*. Le calcul des intégrales hybrides (A ; *ab*) a été effectué par la méthode d'intégration numérique préconisée récemment par Barnett et Coulson (5) ; on peut apprécier la précision obtenue en comparant le résultat indiqué pour $\rho = 10$, avec celui de l'intégration analytique : 0,020924 Z (5).

La dernière ligne du tableau ci-dessous constitue une vérification de l'approximation de Sklar dans e cas des intégrales de pénétration hybrides : (A ; *ab*) $\simeq S_{ab}$ (A ; *mm*), où S_{ab} est l'intégrale de recouvrement entre les orbitales *a* et *b* et *m* une orbitale atomique fictive située à mi-chemin de *a* et *b*. On constate que la formule de Sklar fournit des résultats de moins en moins bons en valeur relative à partir de $\rho \simeq 10$. Bien que cette formule ne soit pas d'un grand intérêt dans le cas particulier des intégrales hybrides qui se réduisent pratiquement à une exponentielle quand ρ est grand, une telle divergence pourrait bien entraîner des incertitudes dans l'évaluation correspondante des intégrales de pénétration tricentriques.

ρ	1	2	3	4	5	6	7
(A ; *bb*)Z^{-1}	0,5379	0,4285	0,3082	0,2055	0,1291	$0,7733^{-1}$	$0,4449^{-1}$
(A ; *ab*)Z^{-1}	0,5496	0,4583	0,3524	0,2556	0,1779	0,1200	$0,7924^{-1}$
(S_{ab} × A ; *mm*)Z^{-1}		0,4881		0,2977		0,1442	

ρ	8	9	10	11	12	13	14
(A ; *bb*)Z^{-1}	$0,2474^{-1}$	$0,1336^{-1}$	$0,7031^{-}$	$0,3620^{-2}$	$0,1825^{-2}$	$0,9043^{-3}$	$0,4410^{-3}$
(A ; *ab*)Z^{-1}	$0,5140^{-1}$	$0,3295^{-1}$	$0,2092^{-1}$	$0,1318^{-1}$	$0,8252^{-2}$	$0,5143^{-2}$	$0,3195^{-2}$
(S_{ab} × A ; *mm*)Z^{-1}	$0,5896^{-1}$		$0,2117^{-1}$		$0,6862^{-2}$		$0,2047^{-2}$

N. B. — $0,4449^{-1}$, par exemple, signifie ici $0,4449 \cdot 10^{-1}$.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. Goeppert-Mayer et A. L. Sklar. — *J. Chem. Phys.* 1938, **6**, 645.

(2) Les intégrales hybrides (*aa* ; *ab*) et (A ; *ab*) sont les intégrales appelées « hybrid coulomb-exchange integrals » et « exchange penetration integrals » par les auteurs de langue anglaise.

(3) A. L. Sklar et R. H. Lyddane. — *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 374.

(4) R. G. Parr et B. L. Crawford. — *J. Chem. Phys.*, 1948, **16**, 1049.

(5) M. P. Barnett et C. A. Coulson. — *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1951, **243**, 221.

ACTIONS DES RAYONNEMENTS IONISANTS SUR LES SOLUTIONS AQUEUSES DE PHOSPHITES

par M. COTTIN et M. HAISSINSKY

Manuscrit reçu le 27-2-53

L'étude radiochimique du système arsenite-arséniate, effectuée dans notre laboratoire [1], nous a conduit à examiner le comportement du système phosphite-phosphate, chimiquement peu différent du premier. Nous avons jusqu'ici étudié l'action des rayons X de longueur d'onde moyenne 1 Å environ, mais quelques expériences ont été faites également avec les rayons γ de Ra (400 mC) et des rayons α de Rn. Les résultats de ces expériences sur lesquelles l'un de nous reviendra ultérieurement avec plus de détails, ont montré des différences considérables entre ces deux couples.

1) Pour une dose d'irradiation suffisante, l'oxydation de PO_3H^{--} aux pH compris entre 3,15 et 10,8 est totale en présence ou en absence d'air. Les phosphates ne sont réduits ni par les rayons X ou γ, ni par les rayons α. Dans le cas des arsenites-arséniates, on a observé [1], avec les rayons X, un équilibre radiochimique dont la position se déplaçait avec l'augmentation du pH en faveur de l'arséniate.

2) Contrairement aux arsenites, les phosphites sont plus facilement oxydables en milieu acide. Les rendements initiaux observés avec des solutions $8{,}10^{-4}$ M, soigneusement dégazées et irradiées aux rayons X, sont :

pH	3,15	4,3	7,65	10,8
G	3,15	3,0	2,3	2,3

3) Le rendement est proportionnel à la dose jusqu'à des valeurs de celle-ci d'autant plus élevées que l'acidité est plus forte. A pH 3,15 et pour une concentration de 8.10^{-4} M, le rendement est indépendant de la dose, pratiquement jusqu'à 90 % de l'oxydation totale.

4) Le rendement initial est proportionnel à la concentration entre 5.10^{-5} et 2.10^{-2} M.

5) La quantité de H_2 formée, aux pH examinés compris entre 3,15 et 10,8, est toujours pratiquement équivalente à celle de phosphite oxydé (une molécule de H_2 pour une molécule de PO_4H^{--}) les quantités de O_2 et de H_2O_2 étant de l'ordre de la précision des mesures. Cette équivalence suggère un mécanisme beaucoup plus simple que dans le cas des arsenites :



$$2\,H_2O \rightsquigarrow H_2 + 2\,OH$$
$$PO_3\,H^{--} + 2\,OH \rightarrow PO_4\,H^{--} + H_2O$$

6) En présence d'air, les rendements initiaux sont beaucoup plus élevés, G atteignant la valeur 20 à pH 4,3 et pour une concentration 2.10^{-2} M. On observe la formation de H_2O_2 seulement pour des doses élevées, lorsque le rendement de l'oxydation commence à baisser par rapport au rendement initial. Elle est d'autant plus facilement observable que la concentration initiale du phosphite est plus faible.

Le comportement radiochimique de l'acide phosphoreux est ainsi non seulement différent de celui de l'acide arsénieux, mais est apparemment contraire à son caractère chimique, les phosphites étant des réducteurs plus prononcés en milieu alcalin. On sait cependant que ces composés sont bien plus inertes que les arsenites, par exemple par rapport à l'eau oxygénée. On peut donc penser que l'oxydation $PO_3H^{--} + 2\,OH$ est en compétition avec une autre réaction intéressant certains produits radiolytiques de l'eau et dont l'importance diminue en milieu acide ; comme l'effet de l'acidité est indépendant de la présence d'oxygène, il faudrait en conclure que même en l'absence de ce gaz, la décomposition du solvant donne lieu à des réactions plus complexes que la simple recombinaison H + OH.

Paris. Institut du Radium.

---

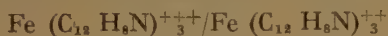
(1) M. Haissinsky et M. Lefort. — *J. Chim. Phys.*, 1951, **48**, 429.

RÉDUCTION RADIOCHIMIQUE DE L'ORTHOPHÉNANTROLINE FERRIQUE EN SOLUTION AQUEUSE PAR LES RAYONS GAMMA

par J. PUCHEAULT et M. LEFORT

Manuscrit reçu le 27-2-53

Plusieurs auteurs ([1], [2]) ont cherché à rapprocher le comportement radiochimique d'un certain nombre de systèmes en solution aqueuse de leurs potentiels d'oxydo-réduction. C'est dans cet espoir que nous avons entrepris l'étude des effets de rayons gamma d'une source de radium sur les solutions d'orthophénantroline ferrique (ferrine) ; on sait que le potentiel d'oxydo-réduction du système :



$$Fe\,(C_{12}\,H_8N)_3^{+++}/Fe\,(C_{12}\,H_8N)_3^{++}$$

a la valeur élevée de $E_0 = 1{,}1$ volt et que la réduction radiochimique a été observée par AMPHLETT ([3]).

Nous avons irradié des solutions de concentrations voisines de $\frac{M}{2.000}$ à différents pH, et dosé l'orthophénantroline ferreuse (ferroïne) au spectrophotomètre UNICAM (510 mμ) après tamponnage à pH voisin de 4. Des irradiations d'orthophénantroline seule ont montré qu'avec les doses utilisées, celle-ci n'était pas détruite. La principale constatation résultant de ces expériences est la suivante :

En présence d'air, la formation de ferroïne sous l'effet des rayons γ se prolonge après la fin de l'irradiation pour n'atteindre une valeur maximum fixe qu'après quelques heures. On peut ainsi atteindre une réduction deux fois plus grande qu'immédiatement après l'irradiation. Cet effet prolongé (after effect) est d'autant moins marqué qu'on se trouve en milieu plus acide. Pour une même dose totale, il est moins important quand on utilise une intensité plus faible.

On s'est assuré qu'il n'y avait pas d'évolution spontanée d'un mélange de ferrine et de ferroïne et que la réduction par voie chimique de la ferrine conduisait à la ferroïne sans effet prolongé.

Les expériences complémentaires suivantes ont montré que cet effet est dû à de l'eau oxygénée ou à un peroxyde organique qui serait formé en présence d'oxygène au cours de l'irradiation.

1) Les courbes de réduction de la ferrine en fonction du temps sont tout à fait semblables à celles de l'effet prolongé, en ajoutant des solutions diluées d'eau oxygénée aux solutions de ferrine. La réduction par H_2O_2 n'est jamais totale, mais elle est plus rapide en milieu acide ($0{,}8N.H_2SO_4$).

2) En irradiant des solutions desaérées de ferrine, on observe également une réduction mais sans effet prolongé. Cependant, l'eau oxygénée qui est formée dans l'eau pure en présence d'air est produite en quantité beaucoup trop faible pour rendre compte quantitativement des différences de rendement de production de ferroïne en présence et en absence d'air.

L'étude cinétique de la réduction de l'orthophénantroline ferrique doit donc être faite en utilisant les valeurs mesurées après effet prolongé puisque l'importance de ce dernier par rapport à la réduction finalement observée peut varier selon l'acidité ou le temps d'irradiation. Ainsi, tandis que les mesures d'AMPHLETT ([4]) faites probablement avant l'évolution donnent des valeurs de G passant de 12 à pH0 à 4,5 à pH voisin de 4, nous trouvons qu'après l'effet prolongé, G([5]) varie de 12 à pH 0 à 14 à pH 4. En absence d'air G ne change guère avec le pH : 3,5 à pH 0 et 4,5 à pH 4.

Des recherches sont en cours sur l'oxydation de la ferroïne et sur les possibilités d'un équilibre radiochimique ferroïne/ferrine.

BIBLIOGRAPHIE

(1) HAISSINSKY, LEFORT et LEBAIL. — *J. Chim. Phys.*, 1951, **48**, 208.
(2) COLLINSON et DAINTON. — *Annual Rev. Phys. Chem.*, 1951, 11.
(3) AMPHLETT. — *Nature*, 1950, **165**, 977.
(4) AMPHLETT. — *Disc. Faraday Soc.*, 1952, **12**.
(5) La dosimétrie a été faite au sulfate ferreux avec pour ce dernier : G = 20,6.

BIBLIOGRAPHIE

International tables for x-ray crystallography, vol. I, Symmetry Groups, éditeur : The Kynoch Press, Birmingham, 1952, 558 pages, 257 figures, 210 × 285. Prix : £ 5.50 ou £ 3 pour les membres de Sociétés savantes.

L'Union Internationale de Cristallographie a entrepris, avec des subventions de l'UNESCO et de l'U.S. National Research Council, la publication d'un important ouvrage : *International Tables for X-ray Cristallography,* destiné à remplacer, en les modernisant, les Tables internationales pour la détermination des structures des cristaux (1935).

Le nouvel ouvrage comportera trois parties :

Vol. I Symmetry groups.
Vol. II Mathematical tables.
Vol. III Physical and chemical Tables.

Le premier volume vient de paraître sous la signature de Norman F. M. Henry et Kathleen Lonsdale.

Il débute (chap. I) par une introduction historique de M. von Laue, le génial auteur de la découverte de la diffraction des rayons X par les cristaux qui cède un moment la plume à W. L. Bragg pour le récit héroïque des déterminations qu'il fit avec son père W. H. Bragg, il y a 40 ans, des premières structures cristallines, ouvrant ainsi le champ immense où se sont depuis engagés tant de chercheurs.

Suivent deux chapitres (chap. II et III) consacrés à des questions de cristallographie classique. Le premier traite des réseaux cristallins (réseaux à 1, 2, 3 dimensions, systèmes cristallins, réseaux réciproques), le second des groupes ponctuels et classes de symétrie cristalline (2 sur la droite, 10 dans le plan, 32 dans l'espace). Toutes ces questions y sont traitées avec une précision minutieuse et un choix de symboles et de notations faciles à généraliser pour l'emploi dans le chapitre suivant.

Celui-ci (chap. IV) qui va de la page 45 à la page 529 contient la partie essentielle du livre, l'*étude des groupes spatiaux.*

On sait comment ces groupes ont été déduits par voie purement théorique de l'idée très simple selon laquelle le milieu cristallin réalise le maximum d'homogénéité compatible avec sa structure atomique (Bravais, Sohncke, Fedorov, Schoenflies).

Ces groupes (2 sur la droite, 17 dans le plan, 230 dans l'espace), qui paraissaient au moment de leur publication n'avoir qu'un intérêt spéculatif, dominent aujourd'hui toutes les recherches de cristallographie structurale, ce qui justifie la place qui leur a été donnée dans les tables internationales (anciennes et nouvelles).

L'ouvrage, en réalité, ne présente pas la déduction théorique des groupes. Il les prend tels qu'ils ont été définis par les théoriciens (Schoenflies, par exemple) et les décrit l'un après l'autre avec une disposition typographique claire, agréable à l'œil, très supérieure à celles des tables de 1935.

Tout ceci occupe naturellement une place considérable de la page 57 à la page 346. Dans une autre partie (des pages 367 à 525), on donne pour chaque groupe :

1°) le facteur de structure géométrique : $A + iB$;

2°) la densité électronique au point de coordonnées X Y Z développée en série de Fourier : ρ (X, Y, Z) ; les expressions A, B et ρ ayant été simplifiées au maximum par l'intervention des éléments de symétrie du groupe.

Toujours dans le même chapitre IV, on trouve (p. 439) une table importante où sont donnés avec un symbolisme simple (Buerger) les différents types de diffraction des rayons X, correspondant aux 230 groupes spatiaux. Ces types étant seulement au nombre de 120, il n'est pas toujours possible de remonter sans équivoque du type de diffraction au groupe spatial. La table permet de voir ce qu'il faut ajouter aux données des rayons X pour résoudre les cas ambigus.

Après quelques notes sur des questions plus spéciales (chap. V) et un index des symboles correspondant à différentes orientations des groupes spatiaux, le livre se termine par un lexique des termes équivalents en anglais, français, allemand, russe et espagnol.

Même si l'on tient compte de l'apport des anciennes tables de 1935, ce livre représente un effort considérable dont on ne saurait trop remercier les auteurs. La Kynoch Press mérite aussi des éloges pour sa belle réalisation typographique.

Ch. Mauguin

Les théories électroniques de la chimie organique, par Bernard Pullman et Alberte Pullman. Préface de Louis de Broglie. 1 vol. broché, x-665 pages, 5.800 fr. Paris, Masson et Cie, 1952.

L'application de la mécanique ondulatoire a permis de se représenter plus clairement l'existence des liaisons chimiques et fourni des méthodes nouvelles pour tenter de décrire la structure des molécules, relier et prévoir leurs propriétés. Généralisant les premiers calculs effectués dans le cas des molécules les plus simples, ion moléculaire hydrogène et molécule d'hydrogène, les théoriciens sont parvenus à aborder des problèmes fondamentaux et, si l'on doit se contenter pour les résoudre de méthodes d'approximation, il n'en subsiste pas moins qu'on aboutit à des représentations qui constituent un progrès par rapport aux concepts antérieurs. Ce travail de synthèse se heurte à toutes sortes de difficultés. Il manquait un ouvrage clair et bien documenté qui rassemblât les fondements et les possibilités des disciplines nouvelles ; c'est cette lacune que viennent de combler avec beaucoup de talent M. et Mme Pullman, bien connus déjà par la qualité des travaux qu'ils ont eux-mêmes accomplis dans ce domaine. Chaque sujet et chaque problème sont traités de façon approfondie. Les données mathématiques essentielles sont rappelées et le texte est illustré par de nombreux schémas, diagrammes, tableaux et résultats numériques ; la bibliographie est abondante.

Le début du livre est consacré à un exposé complet des principes de la mécanique nouvelle, de leur application à l'étude de l'atome et de la liaison chimique. Les deux méthodes essentielles d'approximation sont décrites, méthode de la mésomérie et méthode des orbitales moléculaires ; elles sont utilisées en particulier à une analyse détaillée des molécules conjuguées. Un long chapitre est consacré à l'énergie de résonance : déterminations expérimentales, rôle dans les équilibres chimiques, apport à la connaissance de l'isomérie et de la tautomérie, des potentiels d'oxydo-réduction, de la force acide et de la force basique, des réactions d'addition, d'élimination ou de dissociation, des radicaux libres et des biradicaux. Les auteurs exposent l'utilité des notions d'indice de liaison et d'indice de valence libre, puis ils passent à l'étude de propriétés physico-chimiques : distribution des charges électriques et moments dipolaires, spectres électroniques et couleur, diamagnétisme et anisotropie diamagnétique des composés aromatiques. Enfin, le problème des relations entre la structure et la réactivité chimique est abordé sous l'aspect des possibilités d'application des diagrammes moléculaires à l'interprétation ou à la prévision des réactions, plus spécialement dans le cas des hydrocarbures conjugués.

Cet ouvrage constitue un document qui fixe, dans son état actuel, la somme de nos connaissances sur des questions qui sont au premier plan des préoccupations des théoriciens de la chimie.

G. E.

ERRATUM

(article J. J. POINT)

« Suggestions sus les associations intercristallines du polythène »

(Journal de Chimie-Physique, v. 50, n° 2, p. 76)

Page : 77, figure 2 : les diagrammes *a* et *d* de la figure 2 ont été intervertis de même que les diagrammes *b* et *c*.

Le Gérant : M. CHATELET.

Imprimerie Jacques et Demontrond, Besançon, France. — 3-1953.
Dépôt légal 1er trimestre 1953. — N° 5382.

LE CENTRE DE DOCUMENTATION DU C. N. R. S.

16, rue Pierre-Curie, PARIS (V^e)

DANton 87-20 C. C. Postal PARIS 9131-62

publie mensuellement un « BULLETIN ANALYTIQUE » dans lequel sont signalés, par de courts extraits classés par matières, tous les travaux scientifiques, techniques et philosophiques publiés dans le monde entier.

Cette revue bibliographique mensuelle, l'une des plus importantes du monde puisqu'elle a signalé, en 1952, environ 140.000 articles et mémoires, est scindée en trois parties :

— la première, consacrée aux sciences physico-chimiques et aux techniques connexes ;
— la seconde, consacrée aux sciences biologiques, à l'agriculture et aux industries alimentaires ;
— la troisième, consacrée à la philosophie (cette dernière partie paraît trimestriellement).

Des TIRÉS A PART sont mis à la disposition des spécialistes.

Le CENTRE DE DOCUMENTATION DU C. N. R. S. fournit, en outre, la reproduction photographique sur MICROFILM ou sur PAPIER des articles signalés dans le « BULLETIN ANALYTIQUE » ou des articles dont la référence bibliographique précise lui est fournie, ainsi que la version française des articles en langues étrangères.

TARIFS D'ABONNEMENT AU BULLETIN ANALYTIQUE (Parties complètes)

ANNÉE 1953

	France	*Etranger*
1re partie	5.000 fr.	6.000 fr.
2e partie	5.000 fr.	6.000 fr.
3e partie	2.000 fr.	2.500 fr.

Une réduction de 50 % est accordée sur les tarifs d'abonnement aux parties complètes du Bulletin Analytique **au personnel du C. N. R. S. seulement.**

TARIFS D'ABONNEMENT AU BULLETIN ANALYTIQUE (Tirés à part)

ANNÉE 1953

		France	*Etranger*
Section I.	— MATHÉMATIQUES PURES ET APPLIQUÉES — MÉCANIQUE — PHYSIQUE MATHÉMATIQUE	875 fr.	1.125 fr.
Section II.	— ASTRONOMIE et ASTROPHYSIQUE — PHYSIQUE DU GLOBE (vendus groupés)	1 125 fr.	1.375 fr.
Section III.	— GÉNÉRALITÉS SUR LA PHYSIQUE — ACOUSTIQUE — OPTIQUE — THERMODYNAMIQUE — CHALEUR — ÉLECTRICITÉ et MAGNÉTISME	1.500 fr.	1.750 fr.
Section IV.	— PHYSIQUE CORPUSCULAIRE — STRUCTURE DE LA MATIÈRE	750 fr.	1.000 fr.
Section V	— CHIMIE GÉNÉRALE et CHIMIE PHYSIQUE	750 fr.	1.000 fr.
Section VI.	— CHIMIE MINÉRALE — CHIMIE ORGANIQUE — CHIMIE APPLIQUÉE — MÉTALLURGIE	2.750 fr	3.125 fr.
Section VII.	— SCIENCES DE L'INGÉNIEUR	1.875 fr.	2.125 fr.
Section VIII.	— MINÉRALOGIE — PÉTROGRAPHIE — GÉOLOGIE — PALÉONTOLOGIE	875 fr.	1.125 fr.
Section IX.	— BIOCHIMIE — BIOPHYSIQUE — SCIENCES PHARMACOLOGIQUES — TOXICOLOGIE	1.500 fr.	1.750 fr
Section X.	— MICROBIOLOGIE — VIRUS ET BACTÉRIOPHAGES — IMMUNOLOGIE	1.000 fr.	1.125 fr
Section XI.	— BIOLOGIE ANIMALE — GÉNÉTIQUE — BIOLOGIE VÉGÉTALE	2.750 fr.	3.125 fr
Section XII.	— AGRICULTURE — ALIMENTS ET INDUSTRIES ALIMENTAIRES	875 fr.	1.125 fr

NOTA. — *Une réduction de 25 % sur les tarifs indiqués ci-dessus est accordée* **au personnel du C. N. R. S et aux membres des Sociétés Savantes.**

TARIFS DES REPRODUCTIONS PHOTOGRAPHIQUES

ANNÉE 1953

La bande de 10 pages de MICROFILM NÉGATIF : 130 francs

AGRANDISSEMENTS

9 × 12	40 fr.	13 × 18 et 15 × 21	52 fr.	18 × 24	63 fr.
21 × 27	106 fr.	30 × 40	215 fr.		

Une réduction sur ces tarifs est accordée **au personnel du C. N. R. S.**

De plus, un droit de recherches forfaitaire d'un montant de **150 francs** *est facturé pour les reproductions photographiques d'articles non extraits du Bulletin Analytique.*

ENSEIGNEMENT DE RECHERCHE
destiné aux
UTILISATEURS DE RADIOÉLÉMENTS (ARTIFICIELS ET NATURELS)

Organisé par

Le Centre National de la Recherche Scientifique

avec le concours

du Commissariat à l'Energie Atomique et de l'Institut National d'Hygiène

---

1953

L'emploi des radioéléments actuellement en constant développement a permis d'aborder et souvent de résoudre des problèmes dans les domaines les plus variés : biologie, physiologie, médecine, chimie, chimie-physique. Le champ des applications industrielles des isotopes, en particulier, s'est depuis quelques années, considérablement étendu : les industries les plus diverses (métallurgie, glacerie, industrie du pétrole, textiles industries chimiques, etc.) tant en France qu'à l'étranger, ont pu bénéficier d'importants résultats acquis grâce à l'emploi des radioéléments artificiels ; aussi, le nombre des utilisateurs est-il en progression régulière. Mais l'emploi des radioéléments fait appel à un ensemble de connaissances et de techniques particulières et exige un certain nombre de précautions qui ne faisaient pas encore l'objet d'un enseignement unifié.

L'enseignement de recherches tel qu'il est organisé depuis 1950, conjointement par le Centre National de la Recherche Scientifique, le Commissariat à l'Energie Atomique et l'Institut National d'Hygiène, s'adresse à des chercheurs tant de laboratoires universitaires ou d'organismes d'Etat que de laboratoires industriels ; il comporte un cycle de conférences et de travaux pratiques qui sont faits à l'Institut du Radium et à la Faculté de Pharmacie de Paris. Il comprend deux sections :

a) Chimie, chimie-physique, applications industrielles diverses.

b) Biologie. Médecine.

Ces deux sections comportent une importante partie commune ; de plus, l'emploi du temps est tel qu'il est possible aux auditeurs inscrits à l'une des sections d'assister aux conférences destinées à ceux de l'autre section.

Il y aura en 1953 deux sessions :

Première session : 27 mai - 3 Juillet.

Deuxième session : 23 octobre - 30 novembre.

Le nombre d'élèves admis à chaque session est limité à 24. Toutefois, quelques places sont réservées à des auditeurs libres, qui ne participent pas aux séances de travaux pratiques.

Les demandes de renseignements ou d'admission doivent être adressées à M. Grinberg, Laboratoire du Fort de Châtillon à Fontenay-aux-Roses. Les demandes d'admission devront comporter tout renseignement susceptible de faciliter le choix de la Commission qui décide de l'admission ; toute demande émanant d'un chercheur du C. N. R. S. ou d'un laboratoire soit universitaire, soit d'un organisme d'Etat devra être présentée par le Directeur du Service dont il dépend.

Les droits d'inscription s'élèvent à 25.000 francs ; mais l'exonération peut éventuellement être accordée aux candidats qui en feront la demande. Cette exonération est automatique pour les universitaires et les chercheurs du C. N. R. S. ou d'organismes d'Etat.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Reconnue d'Utilité Publique par décret du 9 Août 1937

BULLETIN D'ADHÉSION

à renvoyer au Secrétaire Général, G. EMSCHWILLER
Ecole supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris-V^{e}

Je demande mon admission au titre de Membre de la Société de Chimie Physique, avec abonnement au Journal de Chimie Physique.

Nom du Demandeur : ....

Prénom : ....

Titres ou Profession : ....

....

Adresse : ....

A .... *le,* 19

MM. ....

consentent à présenter ma candidature.

Signature du demandeur : ....

Signature des parrains : ....

....